

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Журнал основан в 1955 году

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ТОМ 52

ВЫПУСК 2

А в г у с т



1981

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

СОДЕРЖАНИЕ

Теория металлов

В. П. Силин, А. З. Солонцов. О релаксации магнонов в проводящих ферро-магнетиках	231
Г. О. Зайцев. Влияние затухания фононов на эффективную массу электронов в металле	243
М. С. Свирский, Л. М. Свирская. Коллективные возбуждения в полярной модели кристалла	252
В. В. Слезов, В. В. Сагалович. Теория диффузионных процессов, протекающих в многокомпонентных системах при росте выделения и развитии газовой пористости	263
М. В. Медведев, А. В. Заборов. Магнитные состояния закаленного гайзенберговского магнетика с хаотическими узлами и конкурирующими обменными взаимодействиями. Высокотемпературные магнитные состояния в простой и объемно-центрированной кубической решетках	272
М. И. Кацнельсон. Поверхностное рассеяние электронов проводимости на магнитных примесях. Эффект Кондо	436

Электрические и магнитные свойства

В. С. Беловол, А. А. Блинкин, В. Н. Головин, С. Д. Лавриненко, В. А. Финкель. О связи фазовой стабильности, атомного упорядочения и сверхпроводимости соединения Nb_3Al	285
А. И. Польский, В. И. Ризуненко. Затухание в тонких магнитных пленках при высокочастотном перемагничивании	293
В. Д. Бучельников, В. А. Гуревич, В. Г. Шавров. Об аномально широкой доменной границе в многоосном ферромагнетике	298
В. Г. Мокеров, И. В. Рябинин. Оптические свойства и электронная структура V_4O_7 , V_3O_5 и V_5O_9	304
К. П. Белов, Л. И. Королева, Н. А. Цветкова, И. В. Гордеев, Я. А. Кеслер, В. В. Титов. Неоднородное магнитное состояние в системе твердых растворов $xCuCr_2S_4-(1-x)Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$	314
В. Н. Сыромятников, А. Н. Пирогов, В. В. Чуев, В. В. Келарев. Анализ магнитных упорядочений в $TbCo_5$	323
Л. Б. Илиев, В. И. Овчаренко, В. А. Перваков, В. П. Попов. Тепловое расширение твердого раствора тантала в ванадии при низких температурах	425
Е. М. Савицкий, Ю. В. Ефимов, Г. Г. Мухин, М. С. Павлов, Т. М. Фролова, С. А. Туранов. Магнитная восприимчивость равновесных и быстрозакаленных сплавов меди с цирконием, магнием, фосфором и серой	427
Л. А. Кириличева, А. С. Илюшин, А. П. Перов. Структура и тепловое расширение интерметаллидов квазибинарной системы $Ho_{1-x}Tb_xFe_2$	430
В. К. Мальцев, Г. И. Фиш, В. И. Цифринович. Скачкообразное изменение спектра ядерного магнитного резонанса при нагревании аморфного соединения CoP	439
А. Б. Диченко. Об усилении продольным магнитным полем пьезомагнитного эффекта, связанного с дислокациями	445

Структура, фазовые превращения и диффузия

Л. С. Апарова, В. И. Езерский, А. Д. Коротаев. О последовательности развития квазипериодической структуры в сплавах медь—никель—алюминий—марганец	329
А. А. Брюханов, В. В. Усов, В. Е. Поповкин. Трехмерное представление развития текстуры холоднокатаной меди	337
В. И. Богданов, Д. Л. Фукс, А. В. Михайлов, Л. Б. Протопопова. Энергия смещения растворов внедрения на основе алюминия	343
Ю. Р. Немировский, М. Р. Немировский. О кристаллографии образования α -мартенсита при деформации сталей с низкой энергией дефектов упаковки аустенита	349

В. Б. Бернارد, А. А. Кацнельсон, В. М. Силонов, М. М. Хрущов. Ближнее расслоение в сплавах с ГПУ решеткой титан—цирконий, титан—гафний и цирконий—гафний	357
В. П. Жаринов, В. С. Зотов, Т. И. Мирошниченко, Н. А. Николаев, Н. Б. Ушакова. Диффузия углерода в ниобии	433
Н. И. Носкова, Н. Ф. Вильданова, А. Ф. Кондратьев, А. Ф. Комиссаров, Ю. И. Филиппов, В. А. Павлов. Влияние ультразвуковых колебаний на распределение и размер фаз в сплаве НТ-50	447
В. Л. Арбузов, С. Н. Вотинов, С. Е. Данилов, Д. Э. Доманский, С. М. Клоцман, А. Л. Николаев. Влияние температуры на эффект перераспределения примесных атомов серы в никеле при электронном облучении	

Прочность и пластичность

Р. И. Кузнецова, Т. А. Малярова, В. П. Пойда, Р. З. Валиев, Ю. Б. Тимошенко. Сверхпластичность сплава АК4-1 в условиях ползучести	371
А. Д. Коротаев, А. Н. Тюменцев, М. Г. Глазунов, Л. М. Дижур, А. И. Якушина, С. П. Семкин, Т. И. Витковская. Природа вторичных фаз и механизм разрушения в сплаве ниобий—цирконий—углерод	377
И. И. Минц, А. П. Смирнова, М. М. Штейнберг. Оценка долговечности материала после начала порообразования в условиях ползучести	386
В. Н. Ковалева, В. А. Москаленко, В. И. Старцев. Морфология и характер развития полос скольжения в монокристаллах сплавов титана	391
Д. А. Диденко, В. В. Пустовалов. Концентрационная зависимость изменения деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе в сплавах свинец—висмут	399
В. А. Лихачев, М. М. Мышляев, О. Н. Сеньков, С. П. Беляев. Ползучесть алюминия в условиях сверхпластичности при кручении	407
А. С. Драчинский, Ю. Н. Подрезов, В. И. Трефилов. О температуре хладноломкости при разрушении по границам и телу зерна сплавов, склонных к межзеренному разрушению	417
Л. Г. Орлов, Г. Ф. Шитикова. Структурные изменения при образовании шейки в растянутых монокристаллах кремнистого железа	421
Ю. В. Шахназаров, Л. И. Сорокина, Б. К. Барахтин, А. Н. Данилов. О немонотонном изменении сопротивления развитию трещины сталей с 0,9% С при увеличении продолжительности низкого отпуска	441

УДК 538.1

О РЕЛАКСАЦИИ МАГНОНОВ В ПРОВОДЯЩИХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

В. П. Силин, А. З. Солонцов

Выведены нелинейные уравнения движения намагниченности, с помощью которых получен интеграл столкновений магновов с электронами. Определена зависимость от температуры и волнового вектора затухания магновов, обусловленного их рассеянием на коллективизированных электронах, при произвольной форме поверхности Ферми и произвольной степени поляризации электронов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Явления, связанные с релаксацией магновов в магнитных полупроводниках и металлах, качественно отличаются от таковых в диэлектриках из-за влияния электронов проводимости. Кроме обычных процессов рассеяния магновов [1—3], обусловленных магнон-магнонным и магнон-фононным взаимодействиями, в проводниках возможны процессы рассеяния магновов на электронах, обусловленные электрон-магнонным взаимодействием. Поэтому в переходных металлах, где плотность состояний электронов из поверхности Ферми велика, а электрон-магнонное взаимодействие сильное, такие процессы существенно влияют на релаксацию магновов. Одномагнонные процессы рассеяния на электронах с переворотом спина уже давно изучены [4, 5]. Они приводят к затуханию лишь сравнительно коротковолновых магновов.

В последние годы возник интерес к релаксации магновов, связанный с двухмагнонными процессами рассеяния на электронах [3, 6, 7]. В [3, 6, 7] использовались близкие подходы, основанные на эффективном гамильтониане электрон-магнонного взаимодействия, полученном в модели коллективизированных электронов или в s - d -модели Вонсовского. Однако найденные при этом зависимости декремента затухания магновов от температуры и волнового вектора различаются.

Целью настоящей работы является изучение зависимости от температуры и волнового вектора магновов затухания, обусловленного двухмагнонными процессами рассеяния на электронах, и, попутно, выяснение причин различия результатов работ [3, 6, 7]. При этом мы основываемся на нелинейных уравнениях движения намагниченности (разд. 2), которые формулируем, исходя из общих предположений теории ферромагнитной ферми-жидкости [8—10]. Затем (разд. 3) получаем интеграл столкновений магновов с электронами. С его помощью в разд. 4 найден декремент затухания магновов при произвольной поверхности Ферми и произвольной степени поляризации электронов. В разд. 5 полученные результаты сравниваются с выводами работ [3, 6, 7] и экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов.

2. УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ

В этом разделе мы получим уравнение, описывающее изменение поперечной плотности спина изотропного магнетика. В основу нашей

теории положим уравнение для матрицы плотности электронов в смешанном представлении Вигнера (квантовое кинетическое уравнение)

$$\frac{\hat{\partial} n}{\partial t} - \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{\partial} \epsilon}{\partial \mathbf{p}}, \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{r}}, \frac{\hat{\partial} n}{\partial \mathbf{p}} \right] + \frac{1}{\hbar} [\epsilon, n] = 0. \quad (2.1)$$

Здесь $n(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ — матрица в спиновом пространстве, зависящая от импульса $\mathbf{p}$ электронов, координаты $\mathbf{r}$ и времени t ; ϵ — энергия квази-частицы, которая в соответствии с теорией Ферми-жидкости является функционалом $\epsilon[\hat{n}]$, наконец, $[a, b]_+ = ab + ba$. Уравнение (2.1) записано в квазиклассическом приближении относительно пространственной зависимости матрицы плотности от координат. Такое приближение правомерно тогда, когда характерный масштаб пространственного изменения велик по сравнению с дебройлевской длиной волны электрона на поверхности Ферми. В случае ферромагнетиков это условие легко реализуется.

В отличие от широкого круга задач теории электронной жидкости, основывающихся на квантовом кинетическом уравнении и ограничивающихся трактовкой линейных явлений, в нашем подходе необходимо построить нелинейную теорию спиновых волн. Однако уже сама возможность говорить о спиновых волнах подразумевает сравнительную малость нелинейных эффектов, когда для их описания можно использовать метод разложения по малой нелинейности (ср. [11]). Представим матрицу плотности электронов в виде $\hat{n} = \hat{n}(\mathbf{p}) + \delta \hat{n}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Здесь $\hat{n}(\mathbf{p})$ — равновесная матрица плотности, которая в пространстве спиновых переменных диагональна $n^\sigma(\mathbf{p}) = \delta_{\sigma\sigma'} n^\sigma(\mathbf{p})$, где $n^\sigma(\mathbf{p})$ — число электронов в состояниях со спином σ и импульсом $\mathbf{p}$. Аналогично энергию квазичастиц представим в виде $\epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \delta_{\sigma\sigma'} \epsilon^\sigma(\mathbf{p}) + \delta \epsilon^{\sigma\sigma'}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Для ферромагнитного состояния $n^\sigma(\mathbf{p})$ определяется фермиевским распределением, зависящим от равновесной энергии $\epsilon^\sigma(\mathbf{p})$, которая имеет вид [10]

$$\epsilon^\sigma(\mathbf{p}) = \epsilon(\mathbf{p}) - \sigma b(\mathbf{p}), \quad (2.2)$$

где $b(\mathbf{p})$ — спиновое расщепление уровней электронов.

Ниже мы сосредоточим свое внимание на описании явлений, связанных с магнитными флуктуациями. При этом будем пренебрегать как низкочастотным влиянием колебаний решетки металла, так и высокочастотными колебаниями плотности заряда электронов. Поэтому целесообразно использовать неравновесную спиновую функцию распределения $\delta \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \text{Sp} \hat{\sigma} \delta \hat{n}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)/2$, где $\hat{\sigma}$ — матрицы Паули. Аналогично $\delta \epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \text{Sp} \hat{\sigma} \delta \epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Вводя фурье-компоненты соответствующих величин по формулам

$$\delta \sigma(\mathbf{p}, k) = \delta \sigma(\mathbf{p}, \omega, \mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} dt \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})] \delta \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t);$$

$$\delta \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \int \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4} \exp[-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})] \delta \sigma(\mathbf{p}, \omega, \mathbf{k}) = \sum_k \delta \sigma(\mathbf{p}, k) \exp[-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})],$$

согласно уравнению (2.1), получим:

$$(\omega - \mathbf{k}\mathbf{v} + \Omega_0 - i0) \delta \sigma^\pm(\mathbf{p}, k) = \left[\frac{2}{\hbar} \sigma^\pm(\mathbf{p}) + \mathbf{k} \frac{\partial \epsilon^\pm(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \right] \delta \epsilon^\mp(\mathbf{p}, k)$$

$$\pm \sum \delta \varepsilon^-(p, k') \delta \sigma^z(p, k - k') - \delta \varepsilon^z(p, k') \delta \sigma^-(p, k - k')]; \quad (2.3)$$

$$(\omega - kv - i0) \delta \sigma^z(p, k) - k \frac{d\sigma(p)}{dp} \delta \varepsilon^z(p, k) = - \sum [\delta \varepsilon^-(p, k') \delta \sigma^+(p, k - k') - \delta \varepsilon^+(p, k') \delta \sigma^-(p, k - k')]. \quad (2.4)$$

Здесь $\Omega_0 = 2b/h$, $v = \partial \varepsilon(p)/\partial p$; $\delta \sigma^z$, $\delta \varepsilon^z$ — поперечные компоненты ($a = a^x + ia^y$), отвечающие лево- и правополяризованным волнам; $n(p) = [n^+(p) - n^-(p)]/2$, $\sigma(p) = [n^+(p) - n^-(p)]/2$, ось z направлена вдоль вектора спонтанной намагниченности; наконец, $i0$ — положительная бесконечно малая мнимая добавка, отвечающая включению взаимодействия далеко в прошлом.

В нашем рассмотрении используем простейшую модель функциональной зависимости энергии квазичастицы, когда

$$\delta \varepsilon(p, k) = 2\Psi(k) s(k), \quad (2.5)$$

где $s(k) = \sum_p \delta \sigma(p, k) = (2\pi h)^{-3} \int dp \delta \sigma(p, k)$ является фурье-компонентой неравновесной плотности спина.

В модели (2.5) энергия спинового расщепления b в формуле (2.2) не зависит от p и определяется уравнением $b = -2\Psi(0)S$, где $S = \sum_p \sigma(p)$ — равновесная плотность спина ферромагнетика.

Заметим, что формула (2.5), во-первых, не учитывает возможной зависимости энергии взаимодействия квазичастиц от импульса. Такое приближение было предложено Энглертом и Антоновым [12] и обосновано в работе [13]. Во-вторых, формула (2.5) не отражает возможной нелинейной зависимости энергии квазичастиц от их распределения, для описания которой необходимо вводить дополнительные параметры [14], характеризующие взаимодействие между квазичастицами.

С помощью уравнений (2.4), (2.5), исключая из (2.3) величины $\delta \sigma^z(p, k)$, $\delta \varepsilon^z(k)$, характеризующие продольные магнитные флуктуации, получим следующее нелинейное уравнение для поперечных компонент неравновесной плотности спина

$$D_{(k)}, s^{\pm}(k) = \sum_{k', k''} T^{\pm}(k, k', k'') s^{\pm}(k - k') s^{\pm}(k - k'') s^{\mp}(k''), \quad (2.6)$$

в котором из-за малости нелинейных эффектов удержаны лишь члены, содержащие произведения трех компонент $s^{\pm}(k)$. Ядро уравнения (2.6) дается соотношением

$$T^{\pm}(k, k', k'') = \pm (4/h)^2 \Psi(k - k') \Psi(k' - k'') \Psi(k'') \times \\ \times \{V^{\pm}(k' - k'', k'', k', k) - 2S_1(k' - k'', k'') S_2^{\pm}(k', k - k', k) \Psi(k') D^{\pm}(k')\}. \quad (2.7)$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$S_1(k' - k'', k'', k') = \sum_p \frac{s_p^+(k' - k'') - s_p^-(k'')}{\omega - kv}, \quad (2.8)$$

$$S_2(k', k - k', k) = \sum_p \frac{S_F^+(k') - S_F^+(k - k')}{i\omega - kv + \Omega_0} \quad (2.9)$$

$$V(k' - k'', k'', k', k) = \sum_p \frac{S_p(k' - k'') - S_p(k'')}{(\omega - kv + \Omega_0)(\omega - kv)} \quad (2.10)$$

$$D^+(k) = 1 - 2\Psi(k) \sum_p S_p(k) \quad (2.11)$$

$$S_p^2(k) = \frac{1}{\omega - kv} k \frac{\partial n(p)}{\partial p} \quad (2.12)$$

$$S_n(k) = \frac{1}{\omega - kv + \Omega_0} \left[\pm \frac{2}{h} \sigma(p) - k \frac{\partial n(p)}{\partial p} \right] \quad (2.13)$$

Введенные выше величины S_1, S_2, V представляют собой свертки многоиндексных тензоров, определяемых нелинейными восприимчивостями (см. [11]).

Отметим здесь свойства ядра (2.7), вытекающие из соотношений (2.7) — (2.13) и полезные для дальнейшего

$$[T^-(k, -k', -k'')]^* = T^+(k, k', k' - k''), \quad \text{Im } T^-(k, 0, k') = 0. \quad (2.14)$$

Для нас особенно интересным является случай низких частот и длинных волн

$$\omega \ll \Omega_0; \quad kv_F \ll \Omega_0, \quad (2.15)$$

где v_F — характерная скорость электрона на поверхности Ферми. В этих условиях

$$D^-(\omega, k) = (\alpha_i k_i k_j + \omega) \Omega_0; \quad (2.16)$$

$$\alpha_i = \Omega_0 \left[-\frac{1}{\Psi(0)} \frac{\partial \Psi(k)}{\partial k_i \partial k_j} \right]_{k \rightarrow 0} + \frac{4\Psi(0)}{h\Omega_0^3} \sum_p S_p \left[\sigma(p) - b \frac{\partial n(p)}{\partial p} \right]. \quad (2.17)$$

Обращение в нуль D^+ отвечает дисперсионному уравнению магнонов в линейной теории

$$\omega = \alpha_i k_i k_j = \omega_0(k). \quad (2.18)$$

Отметим, что мы пока пренебрегаем линейными эффектами диссипации магнонов, которые делают выражение (2.16) комплексным.

3. ИНТЕГРАЛ СТОЛКНОВЕНИЙ МАГНОНОВ

Для получения интеграла столкновений магнонов используем уравнение движения плотности спина (2.6). Прежде всего запишем квантовый аналог этого уравнения, для чего введем оператор вектора плотности спина электронов $\hat{S}(\mathbf{r}, t)$, компоненты которого подчиняются обычным перестановочным соотношениям (см., напр., [1]) $[\hat{S}_i(\mathbf{r}, t) \times \hat{S}_j(\mathbf{r}', t)]_- = i\epsilon_{ijk} \hat{S}_k(\mathbf{r}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Симметризуя стоящее в правой части уравнения (2.6) произведение компонент плотности спина, учиты-

вая соотношение (2.16) и переходя от фурье-образов плотности спина $s_{\pm}(k)$ к операторам $\hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}, t) = \hat{S}_x(\mathbf{r}, t) + i \hat{S}_y(\mathbf{r}, t)$, получим в представлении Гейзенберга следующее операторное уравнение движения

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \alpha, \frac{\partial}{\partial r_i \partial r} \right) \hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}, t) = - \frac{1}{4} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' dt' dt'' dt''' \times \\ \times \left[\hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}', t'), \left[\hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}'', t''), \hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}''', t''') \right]_{\pm} \right]_{\pm} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k''} T_{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}'') \exp \{ i \mathbf{k} \mathbf{r} - i (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{r}' - \\ - i (\mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \mathbf{r}'' - i \mathbf{k}'' \mathbf{r}''' - i \omega t + i (\omega - \omega') t' - i (\omega' - \omega'') t'' - i \omega'' t''', \} \quad (3.1)$$

Очевидно, что при нулевой правой части соотношение (3.1) принимает вид уравнения движения свободных магнонов с круговой поляризацией и гамильтонианом $\hat{H} = - \hbar \alpha_j \partial^2 \hat{s}_{\pm} / \partial r_i \partial r_j$, которому отвечает энергия магнонов $\hbar \omega_m(\mathbf{k}) = \hbar \alpha_j k_i k_j$. Подчеркнем здесь, что следующая из уравнения (3.1) круговая поляризация магнонов связана с использованным нами приближенным описанием взаимодействия между квази-частицами (2.5), где учитывается лишь основное обменное взаимодействие.

Операторы $\hat{s}_{\pm}$ подчиняются перестановочным соотношениям

$$[\hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}, t), \hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}', t)]_{\pm} = 0; \quad [\hat{s}^{+}(\mathbf{r}, t), \hat{s}^{-}(\mathbf{r}', t)]_{-} = 2 \hat{S}_z(\mathbf{r}, t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.2)$$

Благодаря тому, что в ферромагнетиках велика равновесная спонтанная намагниченность, можно приближенно заменить в правой части (3.2) оператор $\hat{S}_z$ его средним значением S . Тогда (ср. [1]) поперечные компоненты оператора намагниченности можно приближенно представить в виде

$$\hat{s}_{\pm}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{2S} \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\pm}(\mathbf{k}, t) \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{r}), \quad (3.3)$$

где операторы $\xi_{\pm}$ удовлетворяют обычным соотношениям коммутации бозе-операторов рождения и уничтожения квазичастиц, о которых мы говорим как о магнонах в силу малости правой части (3.1).

Способ получения интеграла столкновений заключается в написании на основании (3.1) уравнения движения для оператора $\hat{s}^{-}(\mathbf{r}, t) \times \hat{s}^{+}(\mathbf{r}, t)$ с последующим усреднением с помощью матрицы плотности системы в представлении Гейзенберга. При этом учтем представление (3.3) и, имея в виду малость корреляции магнонов, описываемой правой частью уравнения (3.1), используем следующее соотношение:

$$\langle \xi^{+}(\mathbf{k}, t) \xi^{-}(\mathbf{k}', t) \xi(\mathbf{k}'', t) \xi(\mathbf{k}''', t) \rangle = \\ = N(\mathbf{k}'', \mathbf{k}, t) N(\mathbf{k}''', \mathbf{k}', t) = N(\mathbf{k}'', \mathbf{k}', t) N(\mathbf{k}''', \mathbf{k}, t), \quad (3.4)$$

отвечающее приближению Хартри—Фока. Здесь скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение, а $N(\mathbf{k}', \mathbf{k}, t) = \langle \xi(\mathbf{k}, t) \xi^{\dagger}(\mathbf{k}', t) \rangle$ — одночастичная

матрица плотности магнов. Будем, как обычно [15], считать, что характерный размер пространственной неоднородности значительно превышает длину волны магнов. и при написании интеграла столкновений $(\partial N / \partial t)_{st}$ ограничимся диагональной матрицей плотности $N(\mathbf{k}', \mathbf{k}, t) \approx \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} N(\mathbf{k}, t)$. Тогда, учтя (3.4), получим

$$(\partial N(\mathbf{k}) / \partial t)_{st} = 4\Omega_0 S \sum_{\mathbf{k}} N(\mathbf{k}, t) N(\mathbf{k}', t) \operatorname{Im} T[\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}); \mathbf{k} - \mathbf{k}', \omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) - \omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}'); -\mathbf{k}', -\omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}')] \quad (3.5)$$

В области низких частот и длинных волн

$$\begin{aligned} S_1(k, k' - k, k') &= S_2^+(k', k - k', k) \\ &= \frac{1}{2\Psi(0)\Omega_0} \left| 1 - 2\Psi(0) \sum_{\mathbf{p}} S_{\mathbf{p}}(\mathbf{k}') \right| + \\ &+ i\pi \frac{\omega'}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{p}} \left| \frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{\Omega_0} - \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{\Omega_0} \right)^2 - \frac{\omega'}{\Omega_0} \right| \delta(\omega' - \mathbf{k}'\mathbf{v}) \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon}, \\ \operatorname{Im} V^+(k, k' - k, k', k) &= \pi \frac{\omega'}{\Omega_0^2} \sum_{\mathbf{p}} \left| 1 - 2 \frac{\omega'}{\Omega_0} - 3 \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{\Omega_0} \right)^2 - 2 \frac{\omega'}{\Omega_0} \right| \times \\ &\times \delta(\omega' - \mathbf{k}'\mathbf{v}) \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon}. \end{aligned}$$

В результате для (3.5) имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N(\mathbf{k})}{\partial t} \right)_{st} &= \frac{\pi S}{S'} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{k}'} N(\mathbf{k}, t) N(\mathbf{k}', t) (\mathbf{k}\mathbf{v})^2 \times \\ &\times |\omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) - \omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}')| \delta[\omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) - \omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}') - (\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{v}] \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Из выражения под знаком δ -функции в правой части (3.6) следует, что полученный интеграл столкновений описывает рассеяние магнов на электронах, чему в случае произвольных длин волн отвечает закон сохранения

$$\hbar\omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) - \varepsilon^{\sigma}(\mathbf{p}) = \hbar\omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}') - \varepsilon^{\sigma}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}'). \quad (3.7)$$

С другой стороны, интеграл столкновений (3.6), будучи квадратичным по $N(\mathbf{k})$ и $N(\mathbf{k}')$, описывает лишь индуцированное рассеяние (ср. [11]). Однако формула (3.6) решает главную задачу правильного получения вероятности рассеяния магнов, после чего интеграл столкновений, учитывающий спонтанные эффекты, находится тривиально.

Действительно, запишем общее выражение для бoльцмановского интеграла столкновений магнов с электронами

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N(\mathbf{k})}{\partial t} \right)_{st} &= \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{p}, \mathbf{p}'} \sum_{\sigma=-1} W^{\sigma\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{k}', \mathbf{p}') \delta_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k}, \mathbf{p}'-\hbar\mathbf{k}'} \times \\ &\times \delta[\hbar\omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) - \varepsilon^{\sigma}(\mathbf{p}) - \hbar\omega_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}') - \varepsilon^{\sigma}(\mathbf{p}')] V(\mathbf{k}, t) [N(\mathbf{k}', t) - 1] n^{\sigma}(\mathbf{p}, t) \times \\ &\times [1 - n^{\sigma}(\mathbf{p}', t)] - [N(\mathbf{k}, t) - 1] N(\mathbf{k}', t) [1 - n^{\sigma}(\mathbf{p}, t)] n^{\sigma}(\mathbf{p}', t), \end{aligned} \quad (3.8)$$

где $n^\sigma(\mathbf{p}, t)$ — функция распределения электронов. Сравнивая это выражение с (3.6), можно утверждать, что вероятность рассеяния магнонов электронами $W^{\sigma\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{k}', \mathbf{p}')$ не зависит от спина электронов и межэлектронного взаимодействия и имеет следующий вид:

$$W^{\sigma\sigma}(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{k}', \mathbf{p}') = \frac{\pi\hbar}{2S^2} (k\mathbf{v})^2. \quad (3.9)$$

Формулы (3.8) и (3.9) определяют интеграл столкновений магнонов с коллективизированными электронами.

4. ЗАТУХАНИЕ МАГНОНОВ

Используем интеграл столкновений (3.8), (3.9) для нахождения затухания магнонов, обусловленного их рассеянием на электронах. При этом распределение электронов будем полагать фермиевским $n^\sigma(\mathbf{p}, t) = n_F[\varepsilon^\sigma(\mathbf{p})]$, а распределение магнонов будем считать равновесным для всех магнонов, кроме магнонов с волновым вектором $\mathbf{k}$, для которых функция распределения отличается от планковской $N[\omega_M(\mathbf{k})]$ на величину $\delta N(\mathbf{k}, t)$.

Линейная стадия релаксации распределения магнонов согласно соотношению (3.8) описывается следующим простым дифференциальным уравнением $[\partial/\partial t - 2\gamma(\mathbf{k})]\delta N(\mathbf{k}, t) = 0$, где декремент затухания магнонов $\gamma(\mathbf{k})$ определяется формулой

$$\gamma(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar}{2S^2} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{p}} (k\mathbf{v})^2 |\omega_M(\mathbf{k}) - \omega_M(\mathbf{k}')| \delta[\omega_M(\mathbf{k}) - \omega_M(\mathbf{k}') - (\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{v}] \times \\ \times \{N[\omega_M(\mathbf{k}')] - N[\omega_M(\mathbf{k}') - \omega_M(\mathbf{k})]\} \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon} \quad (4.1)$$

Слагаемое в правой части этого выражения, содержащее $N[\omega_M(\mathbf{k}')]$, отвечает индуцированному рассеянию, а член с $N[\omega_M(\mathbf{k}') - \omega_M(\mathbf{k})]$ описывает спонтанное рассеяние магнонов. Заметим, что благодаря малости фазовой скорости магнонов по сравнению с фермиевской в правой части формулы (4.1) под знаком δ -функции можно пренебречь частотами магнонов.

В большинстве магнетиков спектр магнонов можно с большой точностью считать изотропным $\omega_M(\mathbf{k}) = \alpha k^2$ (см., напр., [16]). При этом согласно формуле (4.1) имеем

$$\gamma(k) = \frac{\hbar}{16\pi S^2 \alpha} \sum_{\mathbf{p}} |\mathbf{k}\mathbf{v}|^2 \frac{1}{v} \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon} \times \\ \times \int_{\alpha(k\mathbf{v}, v)^2}^{\omega_{\max}} d\omega [\omega - \omega_M(\mathbf{k})] \{N(\omega) - N[\omega - \omega_M(\mathbf{k})]\}, \quad (4.2)$$

где $\omega_{\max}$ — максимальная частота магнонов. Будем интересоваться не очень высокими температурами, когда $\hbar\omega_{\max} \gg kT$ и в правой части формулы (4.2) вместо $\omega_{\max}$ можно подставить ∞ .

Для высокочастотных магнонов, когда

$$\hbar\omega_M(\mathbf{k}) \gg kT, \quad (4.3)$$

воспользуемся приближенным соотношением

$$N(\omega) - N(\omega - \omega') \approx \theta(\omega' - \omega) \begin{cases} 1, & \omega' > \omega, \\ 0, & \omega' < \omega, \end{cases} \quad (4.4)$$

отвечающим учету в (4.2) одного спонтанного рассеяния. Тогда

$$\gamma(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar\omega^2(\mathbf{k})}{32\pi S^2\alpha^2} \sum_{\mathbf{p}} \left| \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{k} \right)^2 \right| \left[1 - \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{kv} \right)^2 \right] \frac{1}{v} \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon} \quad (4.5)$$

Таким образом, для высокочастотных магнонов декремент затухания пропорционален кубу частоты и не зависит от температуры.

Затухание низкочастотных, или холодных, [3] магнонов

$$\hbar\omega_M(\mathbf{k}) \ll \kappa T, \quad (4.6)$$

как видно из соотношения (4.2), определяется следующей сравнительно простой формулой

$$\gamma(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2\omega_M^2(\mathbf{k})\kappa T}{16\pi S^2\alpha^2} \left[a_1\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) \ln \frac{\kappa T}{\hbar\omega_M(\mathbf{k})} + a_2\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) \right], \quad (4.7)$$

где учтены эффекты как спонтанного, так и индуцированного рассеяния магнонов. Здесь

$$a_1\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) = -\sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{k}\right)^2 \frac{1}{v} \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon}, \quad (4.8)$$

$$a_2\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right) = -\sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{k}\right)^2 \frac{1}{v} \left[1 - \ln \left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{v}}{kv} \right)^2 \right] \frac{\partial n(\mathbf{p})}{\partial \varepsilon}.$$

Зависимость выражений (4.2), (4.5), (4.7), (4.8) от направления вектора $\mathbf{k}$ обусловлена анизотропией поверхности Ферми электронов. Поэтому изучение анизотропии затухания магнонов может позволить получить определенные сведения о поверхности Ферми электронов, на которых рассеиваются магноны.

В случае сферической поверхности Ферми затухание магнонов (4.2) может быть представлено в виде

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{3\pi}{4\pi^2} \frac{\hbar^4(p_+^2 - p_-^2)}{(p_+^3 - p_-^3)\alpha^2} \omega_M^2(\mathbf{k}) I \left| \frac{\hbar\omega_M(\mathbf{k})}{\kappa T} \right| \quad (4.9)$$

где $\tilde{\gamma} = S/\sum_{\mathbf{p}} n(\mathbf{p})$ — относительная намагниченность; $p_{\pm}$ — импульс на поверхности Ферми электронов со спином $\sigma = \pm 1$,

$$I(z) = (1 - e^{-z}) \int_0^{\tilde{\gamma}} dx (x - 1) (1 - e^{-zx})^{-1} \times \\ \times [e^{(x-1)} - 1]^{-1} [x^{3/2}\theta(1-x) - \theta(x-1)]. \quad (4.10)$$

Зависимость величины I от z дается графиком на рисунке. В частности, для высокочастотных магнонов

$$\gamma(\mathbf{k}) = \frac{3\pi}{32\pi^2} \frac{\hbar^4(p_+^2 - p_-^2)}{(p_+^3 - p_-^3)\alpha^2} \omega_M^2(\mathbf{k}). \quad (4.11)$$

Для затухания холодных магнонов формула (4.9) дает

$$\gamma(k) = \frac{3\pi}{4\pi^2} \frac{h^2 (p_+^2 + p_-^2)}{(p_+^2 - p_-^2)^2 a^2} \omega_m^2(k) kT \left[\ln \frac{kT}{h\omega_m(k)} - \frac{5}{3} \right] \quad (4.12)$$

Отметим, что полученные в этом разделе результаты для декремента затухания магнонов непосредственно применимы к переходным металлам и актинидам, где магнитные электроны коллективизированы. Помимо этого, как следует из сравнения соотношений (3.9) и (5.1) (см. ниже), они справедливы также для металлов и полупроводников с локализованными магнитными моментами, если входящую в эти соотношения величину S заменить произведением числа магнитных атомов на их спин.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние электрон-магнонного взаимодействия на кинетические явления рассматривалось, главным образом, в связи с релаксацией электронов проводимости при изучении их подвижности, термоэ.д.с. и т. д. (см., напр., [17–19]). Значительно меньше внимания уделялось вопросам релаксации магнонов, обусловленной электрон-магнонным взаимодействием.

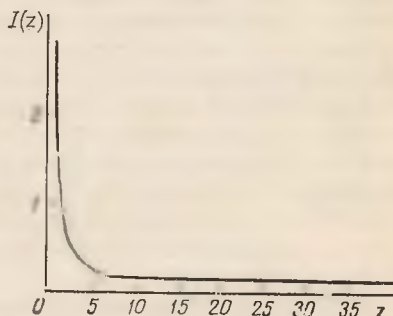
Теория рассеяния магнонов подвижными электронами в ферромагнитных металлах и полупроводниках развивалась в работах [3, 6, 7, 17, 18] на основе эффективного гамильтониана электронов и магнонов, полученного либо в модели коллективизированных электронов, либо в s – d -модели Вонсовского. Сравним выражение для вероятности рассеяния и зависимости декремента затухания магнонов от их частоты и температуры, найденные в этих работах, между собой и с полученными нами. При этом ограничимся обсуждением затухания магнонов в случае сферической поверхности Ферми, имея в виду, что эффекты, связанные с анизотропией поверхности Ферми, в литературе до сих пор не рассматривались.

Отметим прежде всего два общих момента, характерных для работ [3–6, 7, 17, 18]. Во-первых, предполагалось, что коллективизированные электроны, взаимодействующие с магнонами, имеют квадратичный закон дисперсии $\epsilon(p) = p^2/2m$. Во-вторых, рассматривались сильные магнетики, у которых магнитные электроны в основном состоянии полностью поляризованы [3, 6] или локализованы на атомах [7, 17, 18]. При этом для вероятности рассеяния магнонов электронами был получен следующий результат [3, 6, 7]

$$W^{(e)}(k, p, k', p') = \frac{2\pi\hbar}{N^2} \left(\frac{kp}{m} \right)^2 \quad (5.1)$$

где величина N в работах [3, 6] дается числом коллективизированных магнитных электронов, а в [7] — удвоенным произведением числа магнитных атомов на их спин.

Отметим здесь также работы [20, 21], в которых при рассмотрении рассеяния магнонов на электронах было получено выражение для вероятности $W^{(e)}$, не обращающееся в нуль при $k \rightarrow 0$. Такой результат свя-



зан с пренебрежением в эффективном гамильтониане электронов и магнонов членами, линейными по операторам рождения и уничтожения, которые, как это было показано в работах [7, 18, 22], весьма существенны при рассмотрении процессов рассеяния с участием длинноволновых магнонов.

Сравнивая найденное нами в рамках теории электронной жидкости выражение (3.9) для вероятности рассеяния $W^{\sigma\sigma}$ с результатами (5.1), заметим, что эти соотношения дают одинаковую зависимость $\sim k^2$ вероятности $W^{\sigma\sigma}$ от величины волнового вектора магнонов k . Однако, как следует из формулы (3.9), полученной нами, в отличие от соотношения (5.1), для произвольного закона дисперсии электронов, вероятность рассеяния зависит от скорости $v = \partial\epsilon/\partial p$, а не от импульса p электронов, что весьма важно для переходных металлов, где поверхности Ферми существенно анизотропны.

Следующее важное отличие формулы (3.9) от (5.1) заключается в том, что выражение (3.9) справедливо для магнетиков с произвольной степенью поляризации магнитных электронов. При этом в пределе сильного магнетика, у которого электроны полностью поляризованы ($\xi=1$), вероятность рассеяния (3.9) для квадратичного закона дисперсии электронов совпадает с результатом (5.1), полученным Томпсоном [6] и Изюмой [3].

Затухание магнонов, связанное с их рассеянием на коллективизированных электронах, вычислялось в работах [3, 6, 7], авторы которых использовали для вероятности рассеяния по существу одно и то же выражение (5.1). Однако найденные в [3, 6, 7] зависимости декремента затухания магнонов от их частоты и температуры оказались существенно отличными друг от друга. Так, в работе Томпсона [6] получен не зависящий от температуры результат

$$\gamma(k, T) = \text{const } \omega^3(k) \quad (5.2)$$

без указания области его применимости. С другой стороны, Изюма [3] для холодных магнонов (4.6) нашел, что

$$\gamma(k, T) = \text{const } T^2 \omega_m(k). \quad (5.3)$$

Наконец, в работе [7] при рассмотрении ширины линии ферромагнитного резонанса обнаружена зависимость

$$\gamma(k, T) = \text{const } \omega^2(k) T \ln |\kappa T / \hbar \omega_m(k)| \quad (5.4)$$

снова без указания области ее применимости.

Сравним эти соотношения с полученными нами для случая сферической поверхности Ферми выражениями (4.9)—(4.12). Прежде всего заметим, что при определении затухания магнонов в [6] фактически пренебрежено процессами индуцированного рассеяния, которым в соотношении (4.1) отвечает слагаемое с $N[\omega_m(k')]$. Такое пренебрежение, как следует из формулы (4.4), допустимо только для сравнительно высокочастотных магнонов (4.3). Область применимости результата Томпсона [6] (4.2) ограничена условием (4.3), при котором полученное им выражение переходит в найденное нами в этих же условиях соотношение (4.11), где следует совершить предельный переход к случаю сильного ферромагнетика ($\xi \rightarrow 1$).

Выражение (5.3) для декремента затухания холодных магнонов (4.6), найденное Изюмой [3], значительно отличается от полученного нами (4.12) и следует из наших формул (4.2), (4.9) только тогда, когда

в них пренебрежено эффектами индуцированного рассеяния. Как видно из соотношений (4.2), (4.9), такое пренебрежение в условиях (4.6) недопустимо и приводит к неверному выражению (5.3) для декремента затухания.

Для обсуждения выводов работы [7], в которой затухание магнонов (5.4) вычислено применительно к проводникам с локализованными магнитными моментами, заменим в полученном соотношении (4.12) величину S на произведение числа магнитных атомов на их спин, что соответствует сделанному в разд. 4 замечанию о применимости наших результатов к металлам и полупроводникам. При этом, как следует из сравнения соотношений (5.4) и (4.12), полученное авторами работы [7] выражение для затухания относится к случаю холодных магнонов (4.6). При вычислениях в работе [7] из-за алгебраической ошибки не возник численный множитель $(2n_e)^2$, где n_e — число коллективизированных электронов, приходящихся на один магнитный атом. После такого исправления результат работы [7] соответствует в нашей формуле (4.12) первому логарифмическому слагаемому. Это слагаемое определяет зависимость декремента затухания от температуры и частоты магнонов, лишь в пределе $\ln[\kappa T/\hbar\omega_m(\mathbf{k})] \gg 1$. При меньших значениях отношения $\kappa T/\hbar\omega_m(\mathbf{k})$ второе слагаемое в (4.12), линейно меняющееся с температурой, окажется сравнимым с первым.

Переходя к рассмотрению возможностей экспериментального наблюдения обсуждаемых нами закономерностей затухания магнонов, заметим, что, согласно работе [7], такие закономерности, касающиеся холодных магнонов (4.6), могут проявляться в зависимости ширины линии ферромагнитного резонанса от температуры. Более непосредственный путь изучения затухания магнонов связан с измерениями сечения неупругого рассеяния нейтронов на магнонах (см., напр., [16]) и в проводниках является, по-видимому, основным экспериментальным методом исследования магнонов в области не очень длинных волн.

В этой связи остановимся подробнее на интересной работе Линна [16], в которой с помощью неупругого рассеяния нейтронов изучалась температурная зависимость свойств магнитных возбуждений в железе. Измерения проводились в широком интервале температур на образце, содержащем значительное количество (около 12%) примесей кремния. При этом затухание магнонов изучалось в области сравнительно низких частот, когда выполнялось условие (4.6). Обнаруженная Линном [16] зависимость затухания магнонов от температуры, однако, не может быть связана с наличием примесей, которые, согласно [23, 24], дают практически не зависящий от температуры декремент затухания. С другой стороны, экспериментальная зависимость [16] близка к даваемой формулой (4.7).

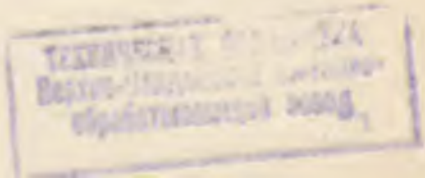
В заключение подчеркнем необходимость более полного экспериментального изучения зависимости затухания магнонов от температуры и частоты, например, с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Такое изучение позволило бы детально исследовать вклад в затухание, обусловленный рассеянием магнонов на электронах.

Физический институт
имени П. Н. Лебедева
АН СССР

Поступила в редакцию
16 июня 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахизер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. Спинные волны. М.: Наука, 1967, 368 с.
2. Морковский Дж. Труды международной конференции по магнетизму. М.: Наука, 1974, с. 366.



3. Izyuama T. Elementary excitations in itinerant electron ferromagnets. — J. Phys., 1971, **32**, p. C1-809—C1-811.
 4. Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А. Статистические свойства электронной системы ферромагнитных переходных металлов. — ФММ, 1960, **10**, вып. 2, с. 321—334.
 5. Туров Е. А. Особенности ферромагнитного резонанса в металлах. — В кн.: Ферромагнитный резонанс. М.: Физматгиз, 1961, с. 343.
 6. Thompson E. D. Intrinsic lifetime of spin waves in an ideal metal. — J. Appl. Phys., 1965, **36**, p. 1133—1134.
 7. Лутовинов С. В., Рейзер М. Ю. О процессах релаксации в ферромагнитных металлах. — ЖЭТФ, 1979, **77**, с. 707—716.
 8. Ландау Л. Д. Собр. трудов. Т. 2. М.: Наука, 1969, 328 с.
 9. Силин В. П. Теория вырожденной электронной жидкости и электромагнитные волны в металлах. — ФММ, 1970, **29**, вып. 4, с. 681—734.
 10. Абрикосов А. А., Дзялошинский И. Е. Спиновые волны в ферромагнитном металле. — ЖЭТФ, 1958, **35**, с. 771—775.
 11. Пустовалов В. В., Силин В. П. Нелинейная теория взаимодействия волн в плазме. — Труды ФИАН, 1972, **61**, с. 42—281.
 12. Englert F., Antonoff M. M. Band theory of ferromagnetism: qualitative aspects. — Physica, 1964, **30**, p. 429—444.
 13. Силин В. П., Солонцов А. З. Полярные спиновые волны. — ФММ, 1977, **44**, вып. 2, с. 231—241.
 14. Hunt K. L. Collective electron ferromagnetism: a generalization on of the treatment and an analysis of experimental results. — Proc. Roy. Soc., 1953, **A216**, p. 103—117.
 15. Зырянов П. С., Клиггер М. И. Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках. М.: Наука, 1976, с. 480.
 16. Lynn L. W. Temperature dependence of the magnetic excitations in iron. — Phys. Rev., 1975, **B11**, p. 2624—2637.
 17. Кривоглаз М. А., Трущенко А. А. Носители тока в ферромагнитных и антиферромагнитных полупроводниках. — Укр. физ. журнал, 1969, **14**, с. 380—390.
 18. Григип А. П., Козлов В. А., Нагаев Э. Л. Влияние электрон-магнонного взаимодействия на подвижность электронов в ферромагнитных полупроводниках. — ФТТ, 1974, **16**, с. 2808—2810.
 19. Туров Е. А. Электро- и теплосопротивление ферромагнитных металлов. — В кн.: Проблемы магнетизма. М.: Наука, 1972, с. 252.
 20. Куркин М. И. К теории спиновых волн в модели коллективизированных электронов. II. — ФММ, 1963, **16**, вып. 5, с. 808—811.
 21. Коренблит И. Я., Лазаренко Ю. П. Электрон-магнонное взаимодействие и кинетические явления в вырожденных ферромагнитных полупроводниках. — ФТТ, 1971, **13**, с. 1431—1437.
 22. Korenblit I. Ya, Lazarenko Yu. P. On the electron-magnon interaction in ferromagnetic semiconductors. — Phys. stat. sol. (b), 1975, **71**, p. K107—K110.
 23. Izyumov Yu. A. Spin-wave theory of ferromagnetic crystals containing impurities. — Proc. Phys. Soc., 1966, **87**, p. 505—519.
 24. Yamada H., Shimizu M. Damping of spin waves in ferromagnetic dilute alloys. — J. Phys. Soc. Japan, 1971, **31**, p. 1344—1349.
-

УДК 539.124 : 539.171

ВЛИЯНИЕ ЗАТУХАНИЯ ФОНОНОВ НА ЭФФЕКТИВНУЮ МАССУ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ

Г. О. Зайцев

Исследуется влияние конечного затухания фононов на электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ). Получена собственно-энергетическая часть, описывающая ЭФВ, которая использовалась для нахождения фононных спектров, а также поправок к эффективной массе электронов $m^*(T)$ в металле.

Подробно обсуждается зависимость формы кривых $m^*(T)$ от величины затухания фононов для ЭФВ (в рамках модели Эйнштейна) и электрон-дислокационного взаимодействия.

Известно, что энергетический спектр электронов в металле меняется в результате электрон-фононного взаимодействия — происходит перенормировка всех электронных характеристик и сами электроны приобретают конечное время жизни [1—5]. Электрон-фононное взаимодействие обуславливает также возникновение конечного затухания фононов [5—7]. Представляет интерес более общая задача — изучение энергетического электронного спектра при конечном и, вообще говоря, небольшом затухании фононов.

В ряде работ [3, 4, 8, 9] были исследованы зависимости эффективной массы $m^*(T)$ и электронной теплоемкости $C_e(T)$, обусловленные взаимодействием электронов с идеализированной незатухающей фононной системой.

В настоящей работе получена зависимость $m^*(T)$, обусловленная электрон-фононным взаимодействием при конечном затухании фононов. Используя соотношение типа Крамерса—Кронига, удалось связать фононный спектр $g(\omega) = \alpha^2(\omega)F(\omega)$ с мнимой частью запаздывающей функции Грина фононов. В качестве примеров рассматривается взаимодействие электронов фононами эйнштейновского типа и с колеблющимися краевыми дислокациями.

Показано, что затухание фононов существенно меняет температурную зависимость $m^*(T)$. При неслишком малом (в сравнении с оптической частотой фононов) затухании γ максимум на кривой $m^*(T)$ исчезает. Получены соотношения, связывающие положения максимума на кривой $m^*(T)$ с величиной относительного затухания γ/ω , которые можно использовать для нахождения γ из экспериментальных результатов.

СОБСТВЕННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ

Следуя работе Элиашберга [1], запаздывающую функцию Грина фононов при отсутствии затухания можно записать в виде

$$D_R(\omega, q) = \left[\frac{1}{\omega - \omega_q + i\delta} - \frac{1}{\omega - \omega_q - i\delta} \right] \Big|_{\omega \rightarrow \omega_q} = \frac{2i\delta}{\omega^2 - \omega_q^2 + 2i\delta\omega} \Big|_{\omega \rightarrow \omega_q}$$

Если же затухание конечно, то бесконечно малую величину δ следует заменить величиной γ , которая имеет смысл половины коэффициента трения

$$D_R(\omega, \mathbf{q}) = \frac{2\omega \mathbf{q}}{\omega^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega}. \quad (1)$$

Полученная функция Грина аналитична в верхней полуплоскости, а ее полюсы определяют частоты и затухания соответствующих нормальных колебаний ($\omega_{1,2} = \pm \sqrt{\omega^2 - \gamma^2 - i\gamma}$). Функция $D_R(\omega, \mathbf{q})$ является аналитическим продолжением температурной функции Грина $D(\omega_n, \mathbf{q})$ в верхнюю полуплоскость; $D(\omega_n, \mathbf{q})$, в свою очередь, входит в уравнение Дайсона для собственно-энергетической части

$$\Sigma(\epsilon_n, \mathbf{p}) = -(2\pi)^{-3} \int d\mathbf{p}' \sum_{k=-\infty}^{\infty} G(\epsilon_k, \mathbf{p}') D(\epsilon_n - \epsilon_k, \mathbf{p} - \mathbf{p}') \alpha_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'} \quad (2)$$

где

$$G(\epsilon_k, \mathbf{p}) = [\epsilon_k - \xi(\mathbf{p}) - \Sigma(\epsilon_k, \mathbf{p})]^{-1};$$

$$\epsilon_k = i\pi T(2k + 1);$$

$\alpha_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}$ — матричному элементу электрон-фононного взаимодействия.

Эффективная масса электронов выражается через запаздывающую собственно энергетическую часть $\Sigma_R(\epsilon, \mathbf{p})$ согласно формуле [2, 7]

$$\delta m^*(T) = \frac{m^*(T) - m_0}{m_0} = - \frac{\partial \text{Re} \Sigma_R(\epsilon, \mathbf{p})}{\partial \epsilon} \bigg|_{\substack{\epsilon=0 \\ \mathbf{p}=\mathbf{p}_0}} \quad (3)$$

где m_0 — масса электрона в отсутствие электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, вычисление эффективной массы сводится к нахождению $\Sigma_R(\epsilon, \mathbf{p})$ из (2).

В отличие от ситуации, которая была рассмотрена в [1], здесь оказывается существенным, что D -функция фононов имеет полюсы с отличной от нуля мнимой частью. Причем $D_R(\omega, \mathbf{q})$ имеет полюсы в нижней полуплоскости, а опережающая функция Грина фононов $D_A(\omega, \mathbf{q})$ в верхней полуплоскости.

Учитывая то обстоятельство, что при $n > 0$ температурные функции Грина совпадают с соответствующими запаздывающими функциями Грина, а при $n < 0$ — с опережающими, сумму по k в выражении (2) можно разбить на три суммы:

$$\begin{aligned} T \sum_{k=0}^{\infty} G(\epsilon_k, \mathbf{p}') D(\epsilon_n - \epsilon_k, \mathbf{p} - \mathbf{p}') &= (4\pi i)^{-1} [-2\pi i T G_R(\epsilon_n, \mathbf{p}') D_R \times \\ &\times (+0, \mathbf{p} - \mathbf{p}') - \int_{-\infty}^{+\infty} dz \text{th}(z/2T) G_R(z, \mathbf{p}') D_R(\epsilon_n - z, \mathbf{p} - \mathbf{p}') - \\ &- \int_{-\infty}^{+\infty} dz \text{cth}(z/2T) G_R(z + \epsilon_n, \mathbf{p}') D_R(-z, \mathbf{p} - \mathbf{p}')]; \\ T \sum_{k=-\infty}^{-1} G(\epsilon_k, \mathbf{p}') D(\epsilon_n - \epsilon_k, \mathbf{p} - \mathbf{p}') &= \\ &= (4\pi i)^{-1} [2\pi i T G_R(\epsilon_n, \mathbf{p}') D_A(-0, \mathbf{p} - \mathbf{p}') + 4\pi i \end{aligned}$$

$$\int dz \operatorname{cth}(z/2T) G_R(z, p') D_A(\epsilon_n - \epsilon_k, p - p');$$

$$T \sum_{k=-\infty} G(\epsilon_k, p) D(\epsilon_n - \epsilon_k, p - p')$$

$$- (4\pi)^{-1} \int_{-\infty} dz \operatorname{th}(z/2T) G_A(z, p') D_R(\epsilon_n - z, p - p').$$

Суммируя полученные выражения и произведя аналитическое продолжение на верхнюю полуплоскость, получим

$$\begin{aligned} \Sigma_D(\epsilon, p) = & - (2\pi)^{-4} \int dp' \alpha_{p-p'}^2 \int dz \operatorname{th}(z/2T) D_R(\epsilon - z, p - p') \times \\ & \times \operatorname{Im}[G_R(z, p')] + (2\pi)^{-4} \int dp' \alpha_{p-p'}^2 \int dz \operatorname{cth}(z/2T) G_R(z, p') \times \\ & \times \operatorname{Im}[D_R(\epsilon - z, p - p')]. \end{aligned} \quad (4)$$

Видно, что первый интеграл полностью повторяет выражение, полученное Элиашбергом [1]. Что касается второго члена, то он совпадает с [1] при условии, что $\operatorname{Im}[D_R(z, p - p')] \propto \delta(z - \omega_{p-p'})$, то есть при отсутствии затухания фононов.

Можно показать, что второй интеграл в выражении (4) дает вклад $\leq \omega_D/\epsilon_F$ в $\delta m^*(T)$ и поэтому в дальнейшем не принимается во внимание.

Учитывая все сказанное выше, запишем поправку к эффективной массе

$$\begin{aligned} \delta m^*(T) = & - \frac{\partial \operatorname{Re} \Sigma_D(\epsilon, p)}{\partial \epsilon} \bigg|_{\substack{\epsilon=0 \\ p=p_0}} - \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{1}{(2\pi)^4} \int dp' \alpha_{p-p'}^2 \int dz \operatorname{th} \frac{z}{2T} \times \\ & \times \operatorname{Re}[D_R(\epsilon - z, p_0 - p')] \operatorname{Im}[G_R(\epsilon, p')] \bigg|_{\epsilon \rightarrow 0} \end{aligned} \quad (5)$$

С целью сравнения с экспериментом выразим входящую в (5) запаздывающую функцию Грина $D_R(\epsilon - z, p - p')$ через ее мнимую часть с помощью известного соотношения типа Крамерса—Кронига [16]

$$\operatorname{Re}[D_R(\epsilon, q)] = - \frac{1}{\pi} \oint_0^{\infty} d\omega \operatorname{Im}[D_R(\omega, q)] \left[\frac{1}{\epsilon - \omega} - \frac{1}{\epsilon + \omega} \right] \quad (6)$$

(здесь использовано очевидное утверждение, что $D_R(\omega, q)$ — нечетная функция ω).

После подстановки (6) в (5) имеем

$$\begin{aligned} \delta m^*(T) = & - \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\omega \int \frac{dq \alpha_q^2}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \operatorname{th}\left(\frac{z}{2T}\right) \operatorname{Im}[G_R(z, p_0 - q)] \operatorname{Im}[D_R(\omega, q)] \times \\ & \times \left[\frac{1}{\epsilon - z - \omega} - \frac{1}{\epsilon - z + \omega} \right] \bigg|_{\epsilon \rightarrow 0} \end{aligned}$$

Считая затухание электронов малым, получим

$$\delta m^*(T) = - \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\omega \int \frac{dq \alpha_q^2 (-\pi)}{(2\pi)^4} \operatorname{th}\left(\frac{z}{2T}\right) \operatorname{Im}[D_R(\omega, q)] \times$$

$$\times \frac{d}{d\xi} \left| \frac{1}{-\xi - \omega} - \frac{1}{-\xi + \omega} \right| \Big|_{\xi=\xi(p_0-q)} \quad (7)$$

Якобиан преобразования к переменной ξ при $T \ll \epsilon_F$ зависит от ξ значительно слабее, чем функция $\text{th}(\xi/2T)$. Поэтому с погрешностью $\leq T/\epsilon_F \ll 1$ всегда можно проинтегрировать (7) по частям:

$$\delta m^*(T) = 2 \int \frac{d\omega}{\omega} \int \frac{dq q^2}{(2\pi)^4} \frac{\text{Im} [D_R(\omega, q) \pi]}{2T \text{ch}^2(\xi/2T) |1 - (\xi/\omega)^2|} \quad (8)$$

Полученная формула (8) применима к любой фононной системе при слабом электронном затухании.

Предположим для простоты, что фононные частоты ω_q и электрон-фононное взаимодействие зависят только от $|q| = q$.

Тогда в (8) можно перейти к сферическим координатам и получить $\delta m^*(T)$ в виде

$$\delta m^*(T) = \frac{m^*(T) - m_0}{m_0} = 2 \int \frac{d\omega}{\omega} g_Y(\omega) G\left(\frac{T}{\omega}\right), \quad (9)$$

где

$$G(x) = \int_0^1 dz \text{ch}^{-2} z [1 - (2xz)^2]^{-1}, \quad (9a)$$

$$g_Y(\omega) = \frac{1}{2} \int_0^{q_1} \frac{dq q^2}{(2\pi)^4} \text{Im} \left[\frac{D_R(\omega, q)}{-x} \right], \quad q_1 = \min(q_{\max}, 2p_0). \quad (9b)$$

Полученная формула (9) отличается от известной [4, 9] тем, что вместо спектра фононов $g(\omega)$ стоит некоторый эффективный спектр $g_Y(\omega)$, ширина пиков которого зависит от затухания γ .

При малом затухании $\text{Im} [D_R(\omega, q)] \propto \delta(\omega - \omega_q)$, $g_Y(\omega)$ переходит в $g(\omega)$, а (9b) принимает обычный вид [4]

$$g(\omega) = g_Y(\omega) |_{\gamma \rightarrow 0} = \frac{1}{2} \int_0^{q_1} \frac{dq q^2}{(2\pi)^4 v_F} \delta(\omega - \omega_q) = \alpha^2(\omega) F(\omega).$$

Если предположить, что $\alpha^2(\omega)$ медленно меняется по сравнению с быстро меняющейся плотностью состояний фононов $F(\omega)$, то вместо (9b) можно приближенно записать

$$g_Y(\omega) \approx \alpha^2(\omega) F(\omega),$$

где $F_Y(\omega)$ — плотность фононных состояний, которую можно определить экспериментально, например, при рассеянии тепловых нейтронов.

ЗАТУХАНИЕ В МОДЕЛИ ЭЙНШТЕЙНА

Если рассматривать эйнштейновскую модель, то $\omega_q = \omega_1 = \text{const}$ и $D_R(\omega, q)$ не зависит от $q \leq q_0 = q_{\max}$, и тогда из (8) получим

$$\delta m^*(T) = 2 \int \frac{d\omega}{\omega} \left[\frac{2\omega^2 \text{th} \frac{\omega}{2T}}{(\omega^2 - \omega_1^2)^2 + (2\omega\gamma)^2} \right] \int_0^{q_0} \frac{dq q^2}{(2\pi)^4 v_F} G\left(\frac{T}{\omega}\right) \quad (10)$$

Из (10) видно, что δ -образный спектр при наличии конечного затухания превращается в лорентциан с эффективной шириной γ .

Интеграл по dq имеет порядок константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda_0 = 2 \int_0^\infty d\omega g_\gamma(\omega)/\omega$.

В результате интегрирования (10) легко получить

$$\delta m^*(T) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{d\omega g_\gamma^2}{(2\pi)^2 v_F \omega_1} \operatorname{Re} \left\{ \int_0^\infty \frac{dz}{\operatorname{ch}^2 z [1 - (2Tz/\omega_1)^2 - 2Tz 2\gamma/\omega_1^2]} \right\}$$

При $T=0$

$$\delta m^*(0) = [m^*(0) - m_0]/m_0 = \lambda_0 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{d\omega g_\gamma^2}{(2\pi)^2 v_F \omega_1} = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g_\gamma(\omega).$$

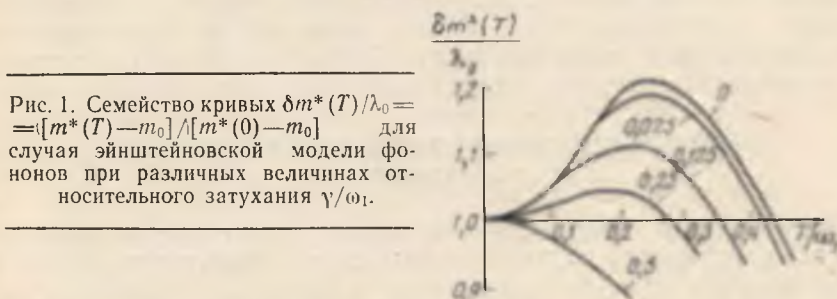


Рис. 1. Семейство кривых $\delta m^*(T)/\lambda_0 = [m^*(T) - m_0]/[m^*(0) - m_0]$ для случая эйнштейновской модели фононов при различных величинах относительного затухания γ/ω_1 .

Следовательно, для эйнштейновской модели фононов

$$\delta m^*(T)/\lambda_0 = [m^*(T) - m_0]/(m_0 \lambda_0) = G(T/\omega_1, \gamma/\omega_1), \quad (11)$$

где

$$\lambda_0 = [m^*(0) - m_0]/m_0; \quad (11a)$$

$$G(x, y) = \operatorname{Re} \left\{ \int_0^\infty dz \operatorname{ch}^{-2} z [1 - (2xz)^2 - 2xz 2yi]^{-1} \right\}. \quad (11b)$$

На рис. 1 приведено семейство кривых $\delta m^*(T)/\lambda_0$ при разных γ/ω_1 . Как видно из него, $\delta m^*(T)/\lambda_0$ имеет максимум при $T/\omega_1 \leq 0.26$, причем величина максимума и его положение меняется с возрастанием отношения γ/ω_1 .

Разлагая подынтегральное выражение (11b) при $x = T/\omega_1 \ll 1$, получим

$$G(T/\omega_1, \gamma/\omega_1) |_{T/\omega_1 \ll 1} = 1 - (T/\omega_1)^2 (\pi^2/3) [1 - (2\gamma/\omega_1)^2],$$

откуда следует, что при $\gamma/\omega_1 \geq 0.5$ максимум $m^*(T)$ находится в точке $T=0$ и $m^*(T)$ становится монотонно убывающей функцией T .

Численный расчет на ЭВМ позволяет найти закон смещения для положения максимума $\delta m^*(T)/\lambda_0$ в зависимости от величины относительного затухания γ/ω_1

$$\max [\delta m^*(T)/\lambda_0] = \delta m^*(T_m)/\lambda_0 = 1 - \eta (T_m/\omega_1)^2, \quad (12)$$

$$\eta \approx 3 - 0.55 (\gamma/\omega_1) - 0.9 (\gamma/\omega_1)^2 \text{ при } 0 < \gamma/\omega_1 \leq 0.5.$$

Очевидно, что затухание будет проявлять себя тем сильнее, чем больше отношение γ/ω , где ω — характерная частота фононов, которая для большинства металлов имеет порядок $\omega \sim \omega_D$. Однако при наличии тяжелых примесей в фононном спектре появляются квазилокальные моды, для которых характерная частота может быть порядка $\omega = \omega_a \ll \omega_D$, при этом γ/ω_a может стать порядка единицы.

Если примеси имеют эйнштейновский спектр колебаний, что соответствует эффективной плотности состояний типа лорентциана (см. (10)), то поправка $\delta m_a^*(T)$, обусловленная электрон-примесным взаимодействием, будет равна

$$\delta m_a^*(T) = \lambda_0 G(T/\omega_a; \gamma/\omega_a), \quad (13)$$

где λ_a — константа электрон-примесного взаимодействия. По характеру поведения $\delta m^*(T)$ можно судить о частоте ω_a и относительном затухании их на этой частоте γ/ω_a . Так, например, получив из эксперимента положение максимума $m^*(T)$, можно найти частоту квазилокальной моды $\omega_a \approx 4T_m$ (затухание невелико). Далее, пользуясь соотношением (12), можно найти величину относительного затухания γ/ω_a .

ЭЛЕКТРОН-ДИСЛОКАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЗАТУХАНИЕМ

Взаимодействие электронов с краевыми дислокациями отличается от электрон-фононного взаимодействия из-за характерного закона дисперсии фононов [10, 11], связанного с наличием дислокации, $\omega_q = \sqrt{\omega^2 - s^2 q^2}$ (дислокации направлены вдоль оси OZ). Константа электрон-дислокационного взаимодействия дается соотношением (обозначения соответствуют [10] $\gamma=0$)

$$\lambda_d = 2 \int \frac{dq}{\omega} g_d(q), \quad (14)$$

здесь

$$g_d(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{D}{D_0} \frac{m_0 v^2}{\sqrt{\omega^2 - \omega_0^2}} \quad (\omega > \omega_0 \sim 1\text{К});$$

$$D_0 = b^{-2} (c_e/c_t)^2 [2sE/(\hbar^2 g_{ep}^2 u \rho)] \sim 10^{12} - 10^{15} \text{ см}^{-2};$$

D — плотность дислокаций в плоскости XOY.

Поправка к эффективной массе, обусловленная электрон-дислокационным взаимодействием, в первом порядке теории возмущений определяется соотношением (8) ($\gamma \neq 0$)

$$\delta m^*(T) = 2 \int \frac{dq}{\omega} 2 \int \frac{dq_z}{(2\pi)^2} \left| \frac{\text{Im } D_R(\omega, q_z)}{-\pi} \right| \times \\ \times \int \frac{d\xi/2T}{\text{ch}^2(\xi/2T)} \int \frac{dq}{k^-} \frac{q}{[1 - (\xi/\omega)^2]} \left| \frac{d^2}{2m_0} - \frac{2\rho_0 q \cos \varphi}{2m_0} \right| \left| \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right| \quad (15)$$

Здесь опущены члены $\sim (\omega_0/s\rho_0) \lesssim 10^{-2} \ll 1$.

Переходя от интегрирования по ξ к интегралу по q [27], получаем

$$g_d(\omega) = 2 \int_0^{\omega_0} \frac{dq}{\omega} g_d(\omega) \left(\frac{1}{\omega} \right), \quad (16)$$

где

$$g_d(\omega) = \alpha^2(\omega) F_d(\omega);$$

$$F_d(\omega) = - \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_0} \frac{dq}{\omega} \operatorname{Im} [D_R(\omega, q)]; \quad (16a)$$

$$\alpha^2(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_0} \frac{dq}{\omega} \frac{q}{2\pi \omega} \left| \frac{d\omega}{dq} \right| \left| \frac{1}{D_R(\omega, q)} - \frac{F_d(\omega, q)}{\omega} \right|$$

$$n_{dq}^2 = (D D_0) [q^2 (q^2 - q_0^2)^2 (q^2, \omega_0)];$$

$k_{\pm}$ — корни уравнения $\xi=0$ ($\cos \varphi = +1$); m_0 — эффективная масса электронов в отсутствие дислокаций.

При отсутствии затухания $\gamma \rightarrow 0$, поэтому $\operatorname{Im} [D_R(\omega, q)] \sim \delta(\omega - \omega_q)$ и вместо (16) и (16a) мы получаем фоновый спектр вида [10]

$$g_d(\omega) = \begin{cases} \alpha^2(\omega_0) F_d(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{D}{D_0} \frac{\omega_0^2}{\sqrt{\omega^2 - \omega_0^2}} & \text{при } \omega > 0 \\ 0 & \text{при } \omega < \omega_0 \end{cases}$$

То есть, при $\omega \rightarrow \omega_0$, фоновый спектр краевых дислокаций имеет корневую особенность. При конечном затухании выражение для $F_d(\omega)$ после несложного интегрирования переходит в следующее:

$$F_d(\omega) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{(1-u)^2 + 4\beta^2 - (1-u^2)}{2[(1-u^2)^2 + 4\beta^2]}} \quad (17)$$

где $u = \omega/\omega_0$ и $\beta = \gamma\omega/\omega_0^2$.

Из полученного соотношения видно, что при конечном затухании спектр дислокаций $g_d(\omega) = \alpha^2(\omega_0) F_d(\omega)$ не имеет корневой особенности при $u = \omega/\omega_0 \rightarrow 1$ и отличен от нуля в области $0 \leq \omega < \omega_0$.

Действительно, при $\omega \rightarrow 0$, $g_d(\omega) \propto \beta = \gamma\omega/\omega_0^2$, то есть $g_d(\omega)$ растет пропорционально первой степени частоты. Далее очевидно, что в области $\omega \approx \omega_0$ $g_d(\omega)$ переходит через максимум, а в области $\omega \gg \omega_0$ $g_d(\omega)$ убывает: $g_d(\omega) \propto \omega_0/\omega$.

Эффективная ширина дислокационного спектра $g_d(\omega)$ со стороны малых частот ($\omega \lesssim \omega_0$) имеет порядок γ . Зависимость эффективной массы от температуры, обусловленная дислокациями, описывается интегралом (16) непредставимым в аналитическом виде. Численное интегрирование, однако, возможно тем более, что все входящие в (16) и (17) величины обезразмериваются на характерную частоту $\omega_0 \sim 1$ К.

На рис. 2 приведено семейство кривых, описывающих зависимость $\delta m^*(T)/\lambda_d$ от T/ω_0 и γ/ω_0 , где $\lambda_d = [m^*(0) - m_0]/m_0$ — константа электрон-дислокационного взаимодействия. Так же, как и в предыдущем случае, при росте γ/ω_0 максимум $m^*(T)$ уменьшается и смещается к точке $T=0$.

Разложение подынтегрального выражения в формуле (10) при $T/\omega_0 \rightarrow 0$ дает нам критическое относительное затухание $\gamma_c/\omega_0 = 1/\sqrt{3}$ (при $\gamma/\omega_0 > \gamma_c/\omega_0$ $m_d^*(T)$ становится убывающей функцией T). Численный расчет на ЭВМ дает приближенную связь между максимумом интеграла формулы (16), положением этого максимума T_m/ω_0 и величиной относительно затухания γ/ω_0

$$\max [\delta m_d^*(T) \lambda_d] = \delta m_d^*(T_m) \lambda_d = 1 - \mu (T_m \omega_0)^2, \quad (18)$$

где $\mu \approx 1,37 - 2(\gamma/\omega_0) - 0,62(\gamma/\omega_0)^2$ при $0 \leq \gamma/\omega_0 \leq 1/\sqrt{3}$.

Как указывалось в работе [10], величина ω_0 имеет порядок 1–3 К и поэтому, согласно формуле (16) (см. рис. 2), максимум $m_d^*(T)$ находит-

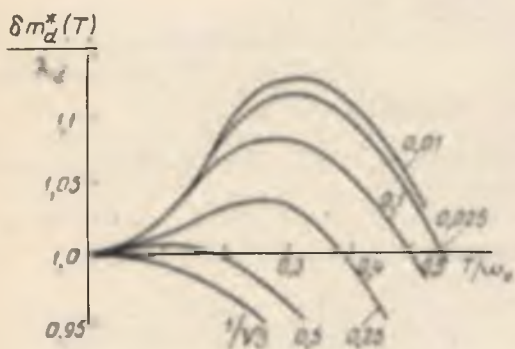


Рис. 2. Температурные зависимости поправок к эффективной массе $\delta m_d^*(T)/\lambda_d = [m_d^*(T) - m_0] [m_d^*(0) - m_0]$, обусловленные одним лишь электрон-дислокационным взаимодействием при различных величинах относительного затухания дислокаций γ/ω_0 .

ся в области температур порядка $T_m \approx 0,3\omega_0 \approx 0,3-1$ К. Что касается величины эффекта, то она зависит от константы электрон-дислокационного взаимодействия λ_d , которая в свою очередь зависит от плотности дислокаций D (см. (14)).

Оценим величину константы λ_d , выразив ее через остаточное сопротивление $\Delta \rho_d$, обусловленное наличием дислокаций (плотность дислокаций D берут именно из экспериментов по определению $\Delta \rho_d$).

Пользуясь результатами работы [12], можно записать

$$\Delta \rho_d = \left[\frac{m_0}{N e^2} \right]^2 \left[D b^2 v_F \left(\frac{v_F}{c} \right)^2 \frac{2}{9} \right]$$

Здесь N — число электронов в единице объема. Выражая стоящее в скобках выражение через λ_d , имеем

$$\lambda_d \approx \Delta \rho_d [N e^2 \epsilon_F / (m_0 s E)] m_0 s^2 / (4 \pi \omega_0).$$

Подставляя в последнюю формулу характерные величины из [13] и [14] для меди, получим $\lambda_d \lesssim 1$ при плотности дислокаций $D \sim 10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, величина взаимодействия электронов с краевыми дислокациями может иметь тот же и даже больший порядок, что и величина электрон-фоонного взаимодействия, а то обстоятельство, что максимум $m_d^*(T)$ попадает в экспериментально наблюдаемую область $T \lesssim 5$ К, делает весьма интересными эксперименты по измерению при различных концентрациях дислокаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперимент показывает [15], что в чистых металлах относительное затухание γ/ω_0 в наблюдаемой температурной области ($T \lesssim 5$ К) не превышает 10^{-2} .

По этой причине отклонение $\delta m^*(T)$ от соответствующих значений для идеально чистого металла [3, 9] незначительно. В материале

с примесями, где в фононном спектре присутствуют квазилокальные моды, следует ожидать появления дополнительно максимума на кривой $m^*(T)$ в области температур порядка четверти частоты соответствующего квазилокального колебания (см. рис. 1). При этом величину относительного затухания можно оценить по формулам (12). Если же в металле имеются дислокации, тогда в области частот $\omega \sim \omega_0 \sim 10^{10} - 10^{11}$ Гц в фононном спектре имеются частоты, отвечающие колебаниям дислокаций.

Соответствующий максимум на кривой $m_d(T)$ в области температур $T \leq 0,3\omega_0$ (см. рис. 2) может достигнуть величины $\lambda_d \sim 1$ при плотности дислокаций $D \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

При большом затухании дислокаций максимум понижается и сдвигается в область более низких температур (см. (18)). Если затухание $\gamma/\omega_0 > 1/\sqrt{3}$, то максимум находится в точке $T=0$. Таким образом, общая зависимость $m^*(T)$ при наличии дислокаций может иметь два хорошо разрешимых максимума, один из которых обусловлен дислокациями ($T_m \leq 0,3 \omega_0 \leq 1 \text{ K}$), а другой обусловлен обычными фононами ($T_m \leq 0,25 \omega_D \leq 100 \text{ K}$).

Московский заочный
пединститут

Поступила в редакцию
30 июля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Элиашберг Г. М. Температурные функции Грина электронов в сверхпроводнике. — ЖЭТФ, 1960, **39**, с. 1437—1441.
2. Prange R. E., Cadano P. Transport Theory for Electron-Phonon Interaction in Metals. — Phys. Rev., 1964, **132**, № 3A, p. A566—A580.
3. Краснополин И. Я., Хайкин М. С. Электрон-фононное взаимодействие и циклотронный резонанс в свинце. — ЖЭТФ, 1973, **64**, вып. 5, с. 1750—1761.
4. Grimvall G. New Aspects on the Electron-Phonon System in Finite Temperatures with the Application on Lead and Mercury. — Phys. der Kondens. Mat., 1969, **9**, № 1, p. 283—299.
5. Миндал А. Б. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки в нормальном металле. — ЖЭТФ, 1958, **34**, вып. 6, с. 1438—1446.
6. Каганов М. И., Кравченко В. Я., Нацик В. Д. Электронное торможение дислокаций в металлах. — УФН, 1973, **111**, вып. 4, с. 655—682.
7. Альшиц В. И., Инденбом В. Л. Динамическое торможение дислокаций. — УФН, 1975, **115**, вып. 1, с. 1—39.
8. Элиашберг Г. М. О низкотемпературной теплоемкости металлов. — ЖЭТФ, 1963, **43**, вып. 3, с. 1105—1107.
9. Зайцев Г. О., Кресин В. З. О температурной зависимости электронной теплоемкости и эффективной массы. — ЖЭТФ, 1978, **74**, вып. 5, с. 1886—1898.
10. Зайцев Г. О. О влиянии дислокаций на эффективную массу электронов в металле. — ФТТ, 1980, **22**, вып. 3, с. 917—919.
11. Seeger A. On the Theory of the Low-Temperature Internal Friction Peak Observed in Metals. — Phil. Mag., 1956, **1**, № 7, p. 651—652.
12. Зайцев Р. О. О влиянии дислокаций на сверхпроводимость. — ЖЭТФ, 1968, **54**, вып. 5, с. 1445—1454.
13. Кравченко В. Я. Влияние электронов на торможение дислокаций. — ФТТ, 1966, **8**, вып. 3, с. 927—935.
14. Blewitt T. H., Coltman R. R., Redman Jr. a. J. K. Structural Defects in Cooper and the Electrical Resistivity Minimum. — Phys. Rev., 1954, **93**, p. 891—892.
15. Beg M. M., Nielsen M. Temperature dependens of lattice dynamics of lithium B. — Phys. Rev., 1976, **B14**, № 10, p. 4266—4273.
16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976, 417 с.

УДК 539.19

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОЛЯРНОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛА

М. С. Свирский, Л. М. Свирская

В полярной модели кристалла показана возможность существования волн гомеоплярности и полярности. Определены дисперсионные законы гомеополаронов и неполюнов. Обсуждается возможность их экспериментального обнаружения.

1. В [1] исследована зонная структура полярной модели кристалла [2] на основе вариационного метода, аналогичного методу БКШ [3]. Связь между полярной теорией и моделью газа свободных электронов установлена в [4]. В представлении плоских волн гамильтониан полярной модели в приближении Хаббарда [5] имеет вид (см. (8) из [4] или [6, 7])

$$H = \sum_{k, \sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \frac{1}{2N} A \sum_{k_1, k_2, k, \sigma} c_{k_1+k, \sigma}^\dagger c_{k_1, \sigma}^\dagger c_{k_2, \sigma} c_{k, \sigma} \quad (1)$$

где ϵ_k — кинетическая энергия; $n_{k\sigma}$ — оператор числа заполнения состояния с волновым вектором k и проекцией спина σ ; A — интеграл внутриатомного кулоновского отталкивания двух электронов двойки; N — число узлов решетки.

Как известно (см., напр., [7, 8]), гамильтониан (1) описывает в приближении хаотических фаз коллективные возбуждения спин-волнового типа, для которых характерны отсутствие энергетической щели и квадратичная зависимость закона дисперсии от волнового вектора. С другой стороны, (1) имеет в случае $\sigma' = -\sigma$ вид гамильтониана (46) из [9], рассмотренного Андерсоном в связи с коллективными возбуждениями в сверхпроводниках. Это указывает на целесообразность исследования возможности существования в полярной модели кристалла наряду с коллективными возбуждениями спин-волнового типа также других коллективных возбуждений, в частности, с энергетической щелью. Для более наглядного представления коллективных возбуждений, характерных для полярной модели, используем гамильтониан и волновые функции, в которых, так же как в [1], использованы операторы рождения и исчезновения электронов в узлах кристаллической решетки.

2. Согласно [1], пробная волновая функция

$$\Psi = \prod_k \Psi_k = \prod_k (\alpha_k a_{k+}^\dagger + \beta_k a_{k-}^\dagger + \gamma_k a_{k+}^\dagger a_{k-}^\dagger + \delta_k) |0\rangle, \quad (2)$$

где

$$\alpha_k = \sqrt{\frac{1}{2} - f \exp(i\omega_k g a)}, \quad \beta_k = \sqrt{\frac{1}{2} - f \exp(i\omega_k g a)}, \quad (2a)$$

$$\gamma_k = \sqrt{f} \exp(i\nu_k g a), \quad \delta_k = \sqrt{f} \exp(i\nu_k g a),$$

приводит в случае полярной модели [2] в приближении гамильтониана Хаббарда [5] к средней энергии одномерной системы

$$E = ANf + 8|L|f\left(\frac{1}{2} - f\right)\sin k_1 a \sin k_2 a, \quad (3)$$

где $k_1 = \frac{1}{2}(\nu_2 - \nu_1)$, $k_2 = \frac{1}{2}(\nu_2 + \nu_1) - \omega$; $\omega = \omega_1 = \omega_2$; f — вероятность двойки в узле g кристаллической решетки. В состоянии (2а) в каждом узле вероятность дырки $|\delta_g|^2$ равна вероятности двойки $|\gamma_g|^2 = f$, а вероятность $|\beta_g|^2$ электрона с правой проекцией спина равна вероятности $|\alpha_g|^2 = \frac{1}{2} - f$ электрона с левой проекцией спина. При $\sin k_1 a \times \sin k_2 a = -1$ энергия (3) имеет минимальное значение

$$E_{\min} = -\frac{N}{32|L|}(4|L| - A)^2, \quad (4)$$

когда

$$f = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{A}{4|L|}\right) \quad (5)$$

Волновые функции коллективных возбуждений будем искать по аналогии с [9] в виде функций, ортогональных к (2). Волновая функция возбужденного состояния в узле g

$$\bar{\Psi}_g = (\bar{\alpha}_g c_g + \bar{\beta}_g c_{g\uparrow} + \bar{\gamma}_g c_{g\downarrow} + \bar{\delta}_g) | 0 \rangle, \quad (6)$$

где, согласно условию нормировки,

$$|\bar{\alpha}_g|^2 + |\bar{\beta}_g|^2 + |\bar{\gamma}_g|^2 + |\bar{\delta}_g|^2 = 1, \quad (7)$$

ортогональна к волновой функции невозбужденного состояния в узле g (2)

$$\Psi_g = (\alpha_g c_g + \beta_g c_{g\uparrow} + \gamma_g c_{g\downarrow} + \delta_g) | 0 \rangle, \quad (8)$$

если

$$\alpha_g \bar{\alpha}_g + \beta_g \bar{\beta}_g + \gamma_g \bar{\gamma}_g + \delta_g \bar{\delta}_g = 0 \quad (9)$$

При этом волновая функция состояния с возбуждением в одном из узлов g кристаллической решетки

$$\Phi = \prod_{l < g} \bar{\Psi}_l \prod_{l > g} \Psi_l \quad (10)$$

ортогональна к волновой функции (2) невозбужденного состояния.

В невозбужденном состоянии (8) среднее число двоек s_g , средний электрический заряд q_g и среднеквадратичные флуктуации этих величин в узле g определяются выражениями

$$s_g = |\gamma_g|^2; \quad \Delta s_g = \sqrt{s_g^2 - (\bar{s}_g)^2} = \sqrt{|\gamma_g|^2 (1 - |\gamma_g|^2)}; \quad (11)$$

$$\bar{q}_g = e(|\gamma_g|^2 - |\delta_g|^2); \quad \Delta q_g = |e| \sqrt{|\gamma_g|^2 + |\delta_g|^2 - (|\gamma_g|^2 - |\delta_g|^2)^2}.$$

При получении выражения для Δs_g из (11) учтено, что число s_g двоек в узле g принимает только два значения: либо 0, либо 1. Поэтому $s_g = s_g$ и, следовательно, $\bar{s}_g = s_g = |\gamma_g|^2$. С другой стороны, $q_g \neq q_g$ (напр., для двойки $q_g = e < 0$, а $q_g = e^-$). В состоянии (8) $q_g^2 = (|\gamma_g|^2 - |\delta_g|^2)^2$.

С учетом $(\bar{q}_g)^2 = e^2 (|\bar{\gamma}_g|^2 - |\bar{\delta}_g|^2)^2$ это приводит к выражению для Δq_g (11). Из (2а) и (11)

$$\begin{aligned} \bar{s}_g &= f; \quad \Delta s_g = \sqrt{f(1-f)}; \\ \bar{q}_g &= 0; \quad \Delta q_g = |e| \sqrt{2f}. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, в невозбужденном состоянии (8) средний электрический заряд в узле g равен нулю, но флуктуации электрического заряда отличны от нуля. Из (12) и (5)

$$\begin{aligned} \Delta s_g &= \frac{1}{4} \sqrt{3 - \frac{A}{2|L|} - \frac{A^2}{16L^2}}; \\ \Delta q_g &= |e| \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{A}{4|L|}\right)}. \end{aligned} \quad (12a)$$

Из (12а) видно, что в невозбужденном состоянии флуктуации числа двоек и электрического заряда в узле g увеличиваются с ростом величины интеграла переноса $|L|$ и уменьшаются с ростом интеграла внутриаомного кулоновского отталкивания A . Уменьшение флуктуации числа двоек с ростом A согласуется с установленным в [10] подавлением флуктуации обобщенной координаты (в данном случае s) при увеличении обобщенной силы (в данном случае A) в основном состоянии.

В возбужденном состоянии, описываемом волновой функцией (6), вместо (11) получаем

$$\bar{s}_g = |\bar{\gamma}_g|^2; \quad \Delta s_g = \sqrt{|\bar{\gamma}_g|^2 (1 - |\bar{\gamma}_g|^2)}; \quad (13)$$

$$\bar{q}_g = e(|\bar{\gamma}_g|^2 - |\bar{\delta}_g|^2); \quad \Delta q_g = |e| \sqrt{|\bar{\delta}_g|^2 + |\bar{\gamma}_g|^2 - (|\bar{\gamma}_g|^2 - |\bar{\delta}_g|^2)^2}.$$

Если ограничить рассмотрение возбужденными состояниями, в которых средний электрический заряд каждого узла равен нулю ($\bar{q}_g = 0$), то из (13)

$$|\bar{\gamma}_g| = |\bar{\delta}_g|. \quad (14)$$

$$\Delta q_g = \sqrt{2} |e| |\bar{\gamma}_g| = |e| \sqrt{2s_g}. \quad (15)$$

При выполнении (14) возможны следующие возбужденные состояния с $\bar{q}_g = 0$: а) $\bar{\gamma}_g = \bar{\delta}_g = 0$ — нет двоек и нет дырок. В этом гомеоплярном состоянии равны нулю также флуктуации двоек и электрического заряда; б) $|\bar{\gamma}_g| = |\bar{\delta}_g| = 0$, $\bar{\alpha}_g = \bar{\beta}_g = 0$ — полностью полярное состояние в узле g , когда он с равной вероятностью заряжен положительно (дырка) или отрицательно (двойка); в) $|\bar{\gamma}_g| = |\bar{\delta}_g| = 0$ и $\bar{\alpha}_g \neq 0$, $\bar{\beta}_g = 0$ — возбужденное не полностью полярное состояние, в котором узел g является с вероятностью $|\bar{\gamma}_g|^2 = |\bar{\gamma}_g|^2$ отрицательно, с той же вероятностью — положительно заряженным, и с вероятностью $1 - 2|\bar{\gamma}_g|^2$ — нейтральным.

В силу трансляционной инвариантности возбужденное состояние ψ может распространяться по кристаллу, образуя в случае а) волну гомео-

полярности, в случае б) волну полярности, а в случае в) волну с измененным по сравнению с основным состоянием соотношением полярных и нейтральных состояний. Соответствующие квазичастицы можно называть в случае а) гомеополаронами, а в случаях б) и в) ионизонами.

3. Волну гомеополарности, полной или неполной полярности можно представить в виде

$$\Psi(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_g \exp(ikg) \Phi_g \quad (16)$$

где k — волновой вектор, а a — постоянная решетки. Среднее значение энергии в состоянии (16) определяется выражением

$$E(k) = \langle \Psi(k) | H | \Psi(k) \rangle, \quad (17)$$

где в приближении Хаббарда [5]

$$H = sA = \sum_{j\sigma} L_j c_{j\sigma}^+ c_{j+1\sigma} \quad (18)$$

Из (17) и (16) следует

$$E(k) = \frac{1}{N} \sum_{g_1, g} \exp[ik(g - g_1)a] \langle \Phi_{g_1} | H | \Phi_g \rangle. \quad (19)$$

В приближении ближайших соседей получаем из (19), (18) и (10)

$$\begin{aligned} E(k) = & A \sum_{l(g)} |\gamma_l|^2 + A |\bar{\gamma}_g|^2 + \sum_{n(g)} L_{nn} + L_{gg} + \\ & + \frac{1}{N} L \sum_g \left\{ \sum_{l(g+g, g-1)} [(\gamma^* \alpha_l - \beta^* \delta_l)(\delta^* \beta - \alpha^* \gamma)_{l+1} + \right. \\ & + (\alpha^* \delta - \gamma^* \beta)_l (\delta^* \alpha - \beta^* \gamma)_{l+1} - (\bar{\gamma}^* \alpha - \bar{\beta}^* \delta)_g (\delta^* \beta - \alpha^* \gamma)_{g+1} \\ & + (\bar{\alpha}^* \delta - \bar{\gamma}^* \beta)_g (\delta^* \alpha - \beta^* \gamma)_{g+1} - (\gamma^* \alpha - \beta^* \delta)_{g-1} (\bar{\delta}^* \beta - \bar{\alpha}^* \gamma)_g \\ & + (\alpha^* \delta - \gamma^* \beta)_{g-1} (\bar{\delta}^* \alpha - \bar{\beta}^* \gamma)_g \text{ с. с.} \} \\ & + \frac{1}{N} \left\{ \exp(ika) L \sum_g (\bar{\delta}^* \beta - \bar{\alpha}^* \gamma)_{g-1} (\beta^* \delta - \gamma^* \alpha)_g \right. \\ & + (\bar{\gamma}^* \alpha - \bar{\beta}^* \delta)_{g-1} (\delta^* \beta - \alpha^* \gamma)_g - (\bar{\delta}^* \alpha - \bar{\beta}^* \gamma)_{g-1} (\gamma^* \beta + \alpha^* \delta)_g + \\ & \left. + (\bar{\alpha}^* \delta - \bar{\gamma}^* \beta)_{g-1} (\delta^* \alpha + \beta^* \gamma)_g \text{ с. с.} \right\}. \quad (20) \end{aligned}$$

Энергия возбуждения равна разности $E(k)$ (20) и E (17) [1]. Подставляя значения $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g, \delta_g$ из (2а), получаем при $\sin k_1 a \sin k_2 a = -1$ и j_0 из (5)

$$E(k) - E_{min} = A \left(|\bar{\gamma}_k|^2 - \frac{1}{4} + \frac{A^2}{16L^2} \right) + |L| \left(1 - \frac{A^2}{16L^2} \right) + \sum_i + \sum_i, \quad (21)$$

где

$$\sum_i = -\frac{1}{4N} |L| \sqrt{1 - \frac{A^2}{16L^2}} \sum_g \left[\exp[i(g+1)(\omega - v_d)a] \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times [\gamma^*(\bar{\alpha} - \bar{\beta}) + \bar{\delta}(\bar{\alpha}^* + \bar{\beta}^*)]_g \exp[i(g-1)(v_2 - \omega)a] \times \\
& \times [\bar{\delta}^*(\bar{\alpha} - \bar{\beta}) + \gamma(\bar{\beta}^* - \bar{\alpha}^*)]_g \exp[i(g-1)(v_1 - \omega)a] \times \\
& \times [\bar{\delta}(\bar{\alpha}^* - \bar{\beta}^*) - \gamma^*(\bar{\alpha} - \bar{\beta})]_g \exp[i(g-1)(\omega - v_1)a] \times \\
& \times [\bar{\delta}^*(\bar{\beta} - \bar{\alpha}) - \gamma(\bar{\alpha}^* - \bar{\beta}^*)]_g \text{ c. c. } \}, \quad (22)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_2 = & -\frac{1}{N} |L| e^{ika} \sum_1 (1-2f) (\bar{\delta}_{g-1}^* \bar{\delta}_g - \bar{\gamma}_{g-1} \bar{\gamma}_g) \exp(-i\omega a) \times \\
& \times f(\bar{\alpha}_{g-1} \bar{\alpha}_g + \bar{\beta}_{g-1} \bar{\beta}_g) [\exp(-iv_2 a) - \exp(-iv_1 a)] \times \\
& \times \sqrt{f\left(\frac{1}{2} - f\right)} [\bar{\delta}_{g-1}^* (\bar{\beta} - \bar{\alpha}) \exp\{i[g(\omega - v_1) - \omega]a\} + \\
& + \bar{\delta}_g (\bar{\alpha}^* - \bar{\beta}^*)_{g-1} \exp\{i[g(v_1 - \omega) - v_1]a\} + \\
& + \bar{\gamma}_{g-1} (\bar{\beta} - \bar{\alpha})_g \exp\{i[g(\omega - v_2) - \omega]a\} + \\
& + \bar{\gamma}_g (\bar{\alpha}^* - \bar{\beta}^*)_{g-1} \exp\{i[g(v_2 - \omega) - v_2]a\}] + \text{c. c.} \quad (23)
\end{aligned}$$

4. Если в возбужденном состоянии (так же как в случае (2а)) выполняется равенство $|\bar{\alpha}_g| = |\bar{\beta}_g|$, то из (7) при учете (14) следует

$$2(|\bar{\alpha}_g| - |\bar{\gamma}_g|) = 1. \quad (24)$$

Полагая $|\bar{\gamma}_g| = \bar{f}$, где $\bar{f}$ — вероятность двойки (или дырки) в возбужденном состоянии узла g , получаем из (24)

$$|\bar{\alpha}_g| = |\bar{\beta}_g| = \sqrt{\frac{1}{2} - \bar{f}}, \quad |\bar{\gamma}_g| = |\bar{\delta}_g| = \sqrt{\bar{f}}. \quad (25)$$

Согласно (25),

$$\bar{\alpha}_g = \eta \sqrt{\frac{1}{2} - \bar{f}} \exp(i\omega ga), \quad \bar{\beta}_g = \mu \sqrt{\frac{1}{2} - \bar{f}} \exp(i\omega ga), \quad (26)$$

$$\bar{\gamma}_g = \lambda \sqrt{\bar{f}} \exp(iv_1 ga), \quad \bar{\delta}_g = \nu \sqrt{\bar{f}} \exp(iv_2 ga),$$

где η, μ, λ, ν — коэффициенты, равные по модулю единице. Подставляя значения $\bar{\alpha}_g, \bar{\beta}_g, \bar{\gamma}_g, \bar{\delta}_g$ из (26) и значения $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g, \delta_g$ из (2а) в (9), получаем

$$\sqrt{\left(\frac{1}{2} - f\right)\left(\frac{1}{2} - \bar{f}\right)} (\eta - \mu) + \sqrt{\bar{f}\bar{f}} (\lambda - \nu) = 0. \quad (27)$$

Здесь следует различать два случая. В случае 1), когда

$$\sqrt{\left(\frac{1}{2} - f\right)\left(\frac{1}{2} - \bar{f}\right)} + \sqrt{\bar{f}\bar{f}}, \quad (28)$$

равенство (27) выполняется при всех $0 \leq \tilde{f} \leq 1/2$, если

$$\mu = -\eta, \quad \nu = -\lambda. \quad (29)$$

Полагая $\eta = \lambda = 1$ (и соответственно $\mu = \nu = -1$), получаем из (26)

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_2 &= \sqrt{\frac{1}{2} - \tilde{f}} \exp(i\omega g a); \quad \tilde{\beta}_2 = -\sqrt{\frac{1}{2} - \tilde{f}} \exp(i\omega g a); \\ \tilde{\gamma}_g &= \sqrt{\tilde{f}} \exp(i\nu_1 g a); \quad \tilde{\delta}_g = -\sqrt{\tilde{f}} \exp(i\nu_2 g a). \end{aligned} \quad (30)$$

В этом случае $\Sigma_1 = 0$ и при $\sin k_1 a \sin k_2 a = -1$

$$\Sigma_2 = - \left| |L| + A \left(\tilde{f} - \frac{1}{4} \right) \right| \cos ka. \quad (31)$$

Из (21), (25) и (31)

$$\Delta E(k) = E(k) - E_{\min} = \left| |L| + A \left(\tilde{f} - \frac{1}{4} \right) \right| (1 - \cos ka). \quad (32)$$

Из (32) видно, что в случае (30) $\Delta E(0) = 0$. Следовательно, в рассматриваемом случае отсутствует энергетическая щель для возбуждений.

Выражение (32) содержит как предельные случаи энергии возбуждения гомеополарона, так и полностью полярного состояния в одном из узлов решетки. При $\tilde{f} = 0$ (гомеополарон) из (32) следует

$$\Delta E(k) = \left(|L| - \frac{A}{4} \right) (1 - \cos ka). \quad (33)$$

Если $\tilde{f} = 1/2$ (полностью полярное состояние в возбужденном узле), то из (32)

$$\Delta E(k) = \left(|L| + \frac{A}{4} \right) (1 - \cos ka). \quad (34)$$

В области $ka \ll 1$ дисперсионные законы (32) — (34) являются квадратичными

$$\Delta E(k) = \frac{1}{2} \left| |L| + A \left(\tilde{f} - \frac{1}{4} \right) \right| a^2 k^2. \quad (35)$$

При этом эффективная масса квазичастицы оказывается равной

$$m_{\text{эфф}} = \frac{h^2}{4\pi^2 a^2 \left| |L| + A \left(\tilde{f} - \frac{1}{4} \right) \right|}. \quad (36)$$

При увеличении $\tilde{f}$ от 0 до $1/2$ величина $m_{\text{эфф}}$ уменьшается от эффективной массы гомеополарона

$$m_{\text{эфф}} = \frac{h^2}{4\pi^2 a^2 \left(|L| - \frac{A}{4} \right)} \quad (37)$$

до эффективной массы полностью полярного ионизона

$$m_{\text{эфф}} = \frac{h^2}{4\pi^2 a^2 \left(|L| + \frac{A}{4} \right)}. \quad (38)$$

Если $A \rightarrow 4|L|$ (при $A < 4|L|$), то $m_{\text{эфф}}$ из (37) стремится к бесконечности.

Рассмотрим теперь случай 2), когда

$$\sqrt{\left(\frac{1}{2} - f\right)\left(\frac{1}{2} - \bar{f}\right)} = \sqrt{\bar{f}} \quad (39)$$

Из (39) и (5) следует

$$\bar{f} = \frac{1}{2} - f = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{A}{4|L|}\right). \quad (40)$$

Согласно (40) и (5), $\bar{f} \neq f$, если $A \neq 0$. Таким образом, рассматриваемое возбуждение возможно только при наличии межэлектронного взаимодействия.¹ Для $A > 0$ величина $\bar{f} > f$ и по кристаллу распространяется состояние с повышенной вероятностью «двоек и дырок». В случае (40) в отличие от (5) вероятность двойки или дырки растет с увеличением A .

Это (так же как рост Δs_g и Δq_g при увеличении A в случае (40)) согласуется с [4]. Из (39) и (27) получаем

$$\eta = \mu = \lambda + \nu = 0. \quad (41)$$

Кроме решения а) $\eta = \lambda = 1, \mu = \nu = -1$, которое приводит к (32) с $\bar{f}$ (40), (41) выполняется также при б) $\eta = \nu = 1, \lambda = \mu = -1$, в) $\eta = \mu = 1, \lambda = \nu = -1$ и решениях, которые получаются из а), б), в) изменением знаков η, μ, λ, ν на противоположные.² Решение б) отличается от решения а) изменением знаков λ и ν . Согласно (26), это означает изменение знаков γ_g и δ_g , что приводит к изменению знака выражения в правой части (22). Но так как это выражение равно нулю в случае а), то $\Sigma_1 = 0$ также в случае б).

В выражении (23) для Σ_2 изменение знаков γ_g и δ_g приводит к изменению знака множителя у $\sqrt{f\left(\frac{1}{2} - \bar{f}\right)}$. Однако в случае решения б), так же как в случае решения а), этот множитель равен нулю. Поэтому для Σ_2 остается прежнее значение (31). Таким образом, решение б) приводит к тому же дисперсионному закону, что и решение а).

В случае решения в)

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_g &= \sqrt{\frac{1}{2} - f} \exp(i\omega_g a), & \beta_g &= \sqrt{\frac{1}{2} - \bar{f}} \exp(i\omega_g a), \\ \bar{\gamma}_g &= -\sqrt{f} \exp(iv_1 g a), & \delta_g &= -\sqrt{\bar{f}} \exp(iv_2 g a). \end{aligned} \quad (42)$$

¹ Это связано с тем, что при $A=0$ числа $n_{h\sigma}$ являются, согласно (1), определенными и s имеет фиксированное значение (см. (9) из [4]). Поэтому при $A=0$ возможны возбуждения кинетической энергии, не меняющие N_σ и s . Отклонения ($N_\sigma = \text{const}$) от значения s (9) из [4] возможны, согласно (8) из [4], только тогда, когда $n_{h\sigma}$ являются неопределенными. Эта неопределенность $n_{h\sigma}$ обеспечивается при $A \neq 0$ вторым членом правой части (1).

² Всего имеются $C_2^2 = 6$ способов распределения двух знаков плюс и двух знаков минус среди четырех коэффициентов $\alpha_g, \bar{\alpha}_g, \gamma_g, \delta_g$.

В этом случае по сравнению с (30) происходит изменение знака у β_g и γ_g . Теперь в (22), в отличие от случая а), сокращаются не члены, содержащие α_g и β_g , а члены, содержащие $\alpha_g - \beta_g$. Оставшиеся члены приводят к отличному от нуля значению

$$\Sigma_1 = - \left(|L| - \frac{A^2}{16|L|} \right) \sin k_1 a \sin k_2 a. \quad (43)$$

При $\sin k_1 a \sin k_2 a = -1$ из (43)

$$\Sigma_1 = |L| - \frac{A^2}{16|L|}. \quad (44)$$

В (23) изменение знаков у β_g и γ_g , так же как в случае решения б), приводит к изменению знаков в множителе у $\sqrt{1 - \left(\frac{1}{2} - f\right)}$. Но этот

множитель при $\alpha_g = \beta_g$ равен нулю.³ Поэтому для Σ_2 остается в силе значение (31). Таким образом, дисперсионный закон для возбуждения (42) отличается от дисперсионного закона (32) на величину Σ_1 (44). Учитывая (40), получаем после добавления к (32) значения Σ_1 (44) дисперсионный закон

$$\Delta E(k) = |L| - \frac{A^2}{16|L|} - \left(|L| - \frac{A^2}{16|L|} \right) (1 - \cos ka). \quad (45)$$

Из (45) видно, что для возбуждения (42) имеется энергетическая щель

$$\Delta = |L| - \frac{A^2}{16|L|}. \quad (46)$$

Эта щель положительна при $4|L| > A$, когда энергетически выгодна самопроизвольная понижающая [2, 4] кристалла. Решения, отличающиеся от решений а), б) и в) изменением знаков коэффициентов $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g, \delta_g$, не приводят к новым дисперсионным законам, так как $|\gamma_g|^2$ и выражения (22), (23) квадратичны относительно этих коэффициентов.

Из (46) следует, что в рассматриваемом случае увеличение A (при сохранении неравенства $4|L| > A$) приводит к уменьшению энергетической щели. Это не противоречит известному представлению о том, что рост A увеличивает, а рост $|L|$ (связанного с делокализацией электронов) уменьшает энергию системы (см., напр., [11], стр. 33). Как видно из (4), при $4|L| > A$ рост $|L|$ действительно уменьшает, а рост A увеличивает энергию основного состояния E_{min} . Однако энергетическая щель между возбужденным и основным состоянием может уменьшаться с ростом A . Так, например, в случае $N=2$ точное решение задачи с гамильтонианом Хаббарда приводит при проекции полного спина $s_z=0$ к уровням (см. (42) из [11])

$$E_1 = \frac{A}{2} - K, \quad E_2 = 0, \quad E_3 = A, \quad E_4 = \frac{A}{2} + K, \quad K = \sqrt{\left(\frac{A}{2}\right)^2 - 4L^2}. \quad (47)$$

Этим уровням соответствуют волновые функции

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{A}{2K}} (|20\rangle - |02\rangle) - \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{A}{2K}} (|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle);$$

³ В случаях а) и б) этот множитель обращался в нуль благодаря взаимному сокращению содержащихся в нем членов.

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle); \quad \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|20\rangle - |02\rangle); \quad (48)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} \sqrt{1 - A/2K} (|20\rangle - |02\rangle) - \frac{1}{2} \sqrt{1 + A/2K} (|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle).$$

При $A=0$ из (47) следует

$$E_1 = -2|L|, \quad E_2 = E_3 = 0, \quad E_4 = 2|L|. \quad (49)$$

Таким образом, при $A=0$ энергетическая щель между $E_{2,3}$ и E_1 равна $2|L|$. При $A \neq 0$ эта щель уменьшается и равна $E_2 - E_1 = K - \frac{A}{2} = 2|L|$.

Уменьшение энергетической щели связано с тем, что в случае $A \neq 0$ при снятии вырождения состояний Ψ_2 и Ψ_3 уровень $E_2=0$ остается на месте, а уровень E_1 поднимается и приближается снизу к $E_2=0$.

Отметим также, что в основном состоянии Ψ_1 (48)

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \frac{1}{2} \sqrt{1 - A/2K}. \quad (50)$$

Отсюда

$$f = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{A}{2K}\right). \quad (51)$$

В случае $4|L| \gg A$, когда $K \rightarrow 2|L|$, точное выражение (51) стремится к выражению (5), полученному в [1] вариационным методом. В [4] показано, что для $N \gg 1$ квазиклассическое приближение удовлетворяет принципу соответствия при $A \rightarrow 0$. Из (51) и (5) видно, что вариационный метод [1], который приводит при $N \gg 1$ к обоснованию результатов квазиклассического приближения, может в пределе $4|L| \gg A$ привести к точному выражению для вероятности доек и дырок также при малых значениях N (в данном случае при минимальном значении $N=2$, при котором возможен перенос электрона из одного узла в соседний).

5. Полярные волны могут распространяться также в диэлектрике. Если, например, основное состояние является гомеополярным с волновой функцией

$$\Psi = \prod_i \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{i0}^+ + c_{i1}^+) |0\rangle, \quad (52)$$

а возбужденное состояние описывается волновой функцией (16) с

$$\begin{aligned} \Phi_k = & \prod_{i=0} \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{i0}^+ + c_{i1}^+) \left[\sqrt{\frac{1}{2} - f} \exp(iga\omega) (c_{k0}^+ - c_{k1}^+) + \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{1}{2} + f} \exp(-iga\omega) c_{k0}^+ c_{k1}^+ + \exp(iga\omega) \right] \prod_{i=1} \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{i0}^+ + c_{i1}^+) |0\rangle, \quad (53) \end{aligned}$$

то из (20)

$$E(k) = E - f[A - 4|L| \sin(k_1 + k_2)a \sin k_1 a], \quad (54)$$

где $k_1 = \frac{1}{2}(v_2 - v_1)$, $k_2 = \frac{1}{2}(v_2 + v_1)$. Полагая $k_1 a = -k_2 a = \frac{\pi}{2}$, получаем из (54)

$$E(k) = E - f(A - 4|L| \cos ka). \quad (55)$$

Наибольшее значение $E(k) - E$ (55) имеет при $f = \frac{1}{2}$, когда по кристаллу распространяется возбуждение с полностью полярным состоянием в одном из узлов решетки. В этом случае из (55)

$$E(k) - E = \frac{1}{2} A - 2|L|(1 - \cos ka). \quad (56)$$

Для данного возбуждения имеется энергетическая щель

$$\Delta = \frac{1}{2} A - 2|L|. \quad (57)$$

Эта щель положительна, если $A > 4|L|$, что, согласно [2, 4], совпадает с условием энергетической выгоды диэлектрического состояния. В случае $A \gg 4|L|$ энергетическая щель (57) стремится к значению

$$\Delta_0 = \frac{1}{2} A \quad (58)$$

6. При оценке $A \sim 27$ эВ [12] из (58) в случае $A \gg 4|L|$ $\Delta \sim 13,5$ эВ. Это по порядку величины совпадает с характеристическими потерями энергии в полупроводниковых пленках (в Si и Ge ~ 16 эВ, в In Sb ~ 12 эВ [13]).

Согласно (46) и (5), энергетическая щель для возбуждений волн (42) имеет вид

$$\Delta = 16|L|f_0\left(\frac{1}{2} - f_0\right). \quad (59)$$

У плохих проводников, в которых при $4|L| > A$ величина $f_0 \ll \frac{1}{4}$, значение Δ из (59) мало по сравнению с $|L|$. В случае хороших проводников, у которых $f_0 \rightarrow \frac{1}{4}$ [4], Δ (59) стремится к величине порядка

$$\Delta_0 = |L|. \quad (60)$$

При оценке $|L| \sim 10$ эВ [12] величина Δ_0 имеет порядок величины энергии кванта плазменных колебаний электронов проводимости.

Как известно, при прохождении быстрых электронов через тонкие пленки в ряде случаев (в частности, d -переходных металлах) характеристические потери не связаны простым образом с плазменной частотой. В [14] отмечено, что для элементов так называемой второй группы идентификация линий характеристических потерь с плазмонами не очевидна.

Изложенное выше дает возможность идентифицировать такие потери с возбуждением волн вида (30), (42). Согласно (58) и (60), тенденция к увеличению характеристических потерь ΔE_{obs} при переходе от металлов к диэлектрикам может быть обусловлена не только увеличением среднего числа валентных электронов на один атом, но и переходом от интеграла переноса L к большему интегралу A . В таком диэлектрике как SnO_2 значение $\Delta E_{\text{obs}} = 18$ эВ находится ближе к оценке $\Delta \sim \frac{A}{2} \sim 14$ эВ,

чем к оценке $\frac{h\nu_{\text{pl}}}{2\pi} \sim 26$ эВ [14].

Описанные в данной статье квазичастицы могут возбуждаться не только извне (при облучении электронами, светом, нейтронами и т. д.), но и виртуально при различных взаимодействиях внутри твердого тела.

Обнаружение волн полярности с энергетической щелью означало бы, что в кристаллах наряду с плазменными колебаниями, характерными для ионизированного газообразного состояния, могут существовать также специфически твердотельные коллективные возбуждения, зависящие от A и L .

Авторы выражают благодарность акад. С. В. Вонсовскому за обсуждение работы и ценные замечания.

Челябинский педагогический
институт

Поступила в редакцию
6 августа 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свирская Л. М., Свирский М. С. Энергетические подзоны в полярной модели кристалла. — ФММ, 1980, 49, вып. 4, с. 679–685.
2. Шубин С. П., Вонсовский С. В. Zur Elektronentheorie der Metalle. — Sow. Phys., 1935, 7, S. 292–320.
3. Bardeen J., Cooper L., Schrieffer J. The theory of superconductivity. — Phys. Rev., 1957, 108, p. 1175–1204.
4. Свирский М. С., Свирская Л. М. Полярные состояния и газ свободных электронов металла. — ФММ, 1980, 49, вып. 5, с. 928–936.
5. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. — Proc. Roy. Soc., 1969, A276, p. 238–257.
6. Свирский М. С. Связь между обменным и кулоновским ферромагнетизмом. — В кн.: Вопросы физики твердого тела. Челябинский пединститут, 1977, вып. 8, с. 3–5.
7. Уайт Р. М. Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1972, 306 с.
8. Браут Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967, 283 с.
9. Anderson P. Random phase approximation in the theory of superconductivity. — Phys. Rev., 1959, 112, p. 1900–1916.
10. Свирская Л. М. Насыщение поляризационного парамагнетизма европия. — ФММ, 1979, 47, вып. 2, с. 253–260.
11. Хомский Д. И. Электронные корреляции в узких зонах (модель Хаббарда). — ФММ, 1970, 29, вып. 1, с. 31–56.
12. Oertel L. Zur theorie des ferromagnetismus. — Zs. Phys., 1937, 107, S. 758–765.
13. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: 1978, 791 с.
14. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1978, 791 с.

УДК 539.219.3.001

ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ РОСТЕ ВЫДЕЛЕНИЙ И РАЗВИТИИ ГАЗОВОЙ ПОРИСТОСТИ

В. В. Слезов, В. В. Сагалович

Сформулированы общие системы уравнений, описывающие диффузионные процессы в многокомпонентных твердых растворах при росте выделений и развитии газовой пористости. Получены асимптотические решения этих систем в нулевом приближении. Показаны приложения общей теории к ряду простых случаев диффузионного распада и развития газовой пористости.

Все реальные материалы, с которыми приходится иметь дело в современном материаловедении и технологии, представляют собой гетерогенные системы, их свойства обусловлены диффузионным взаимодействием различного рода макродефектов — частиц выпавших фаз, пор и др. Чаще всего эти фазы являются многокомпонентными химическими соединениями, а газы, наполняющие поры, — сложными молекулярными газами. Построению теории эволюции таких дефектов в процессе диффузионного распада многокомпонентных твердых растворов и посвящена данная работа.

В работах [1—3] была построена теория диффузионного распада твердых растворов для случая однокомпонентных выделений, которая получила надежное экспериментальное подтверждение [4—6]. В дальнейшем она была применена к построению теории развития газовой пористости, обусловленной перераспределением атомов инертного газа и поглощением тепловых вакансий, что ведет к набуханию материала [7—10].

Рассмотрение существенным образом осложняется, если обратиться к диффузионному распаду многокомпонентных систем — росту выделений сложного химического состава и развитию газовой пористости при образовании пор, наполненных многокомпонентными летучими соединениями.

РОСТ ВЫДЕЛЕНИЙ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ РАСПАДЕ

Чтобы лучше понять особенности диффузионного распада многокомпонентных систем, рассмотрим простейший случай роста выделений строго стехиометрического состава $A_1^{(1)}A_2^{(2)}$ в матрице M [11]. Такая гетерогенная система характеризуется следующими параметрами: D_i — парциальными коэффициентами диффузии компонентов; K — константой химической реакции образования выделения и Q_i — начальными концентрациями растворенных компонентов.

Для полного описания эволюции ансамбля частиц необходимо определить временные зависимости числа частиц $n(t)$ и их средних размеров $R(t)$, функцию распределения частиц по размерам в данный момент времени $f(R, t)$ и связь этих характеристик с параметрами многокомпонентной системы. В отличие от случая однокомпонентных выделений [1—3] здесь необходимо учитывать два диффузионных потока

компонентов выделений J_{1R} и J_{2R} , связанных между собой стехиометрическим соотношением, а концентрации на поверхности частиц c_{iR} жестко связаны законом действующих масс.

Полная система уравнений, описывающая процесс конкурентного коалесцентного роста выделений при диффузионном распаде, имеет вид:

$$\frac{df}{dt} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f \frac{dR}{dt} \right) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{dc_i}{dt} + \frac{4\pi}{n_0} \int_0^\infty f R^2 J_{iR} dR = Q_i, \quad (2)$$

$$\frac{J_{1R}}{v_1} = \frac{J_{2R}}{v_2}, \quad (3)$$

$$c_{1R}^{v_1} c_{2R}^{v_2} = K_R, \quad (4)$$

$$J_{iR} = \frac{D_i a_i}{R} (\bar{c}_i - c_{iR}). \quad (5)$$

Первое уравнение (уравнение непрерывности) хорошо работает на поздней стадии, когда пересыщение мало (зарождением новых выделений пренебрегаем), второе отражает законы сохранения вещества компонентов, третье учитывает стехиометрию потоков, поскольку рассматриваются выделения строго стехиометрического состава, четвертое иллюстрирует закон действующих масс, которым можно воспользоваться для равновесных концентраций у поверхности частиц, если концентрации компонентов заметно меньше единицы, пятое описывает квазистационарные диффузионные потоки на единицу площади поверхности частиц радиуса R атомов сорта $A^{(1)}$ и $A^{(2)}$, полученных в приближении самосогласованного диффузионного поля, и пригодно так же, как и (4), при малости одного и того же параметра — пересыщенности Δ_i . Эти уравнения составляют полную систему для определения $f(R, t)$, $\bar{c}_i$ и c_{iR} .

Учитывая зависимость от поверхностной энергии, для концентрации у поверхности частиц имеем

$$c_{iR} = c_{i\infty} e^{\delta_R}$$

и из закона действующих масс получаем аналог известной формулы Томсона

$$c_{1\infty}^{p_1} \cdot c_{2\infty}^{p_2} = K_\infty^{\frac{1}{v_1+v_2}}; \quad \delta_R = \frac{\alpha}{R}.$$

Дальнейшие преобразования дают

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\text{эфф}} \bar{v} n_0}{R} \left(1 - \frac{\alpha}{R} \right), \quad (6)$$

$$\text{где } (D_{\text{эфф}})^{-1} = \sum_i \frac{p_i^2}{D_i c_{i\infty}}; \quad p_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2}; \quad \Delta = \sum_i p_i \frac{\bar{c}_i - c_{i\infty}}{c_{i\infty}},$$

а для законов сохранения

$$\frac{p_i}{\bar{v} n_0} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f R^3 dR = p_i I = Q_i - \bar{c}_i, \quad (7)$$

где Q_i — полное количество вещества i -го компонента в начальный момент времени; I — относительное количество атомов соединений в частицах в данный момент времени.

Параметры c_i , $c_{i\infty}$, I являются, вообще говоря, функциями времени, но при больших временах стремятся к некоторым постоянным значениям, что является следствием стремления системы к термодинамическому равновесию.

Таким образом, уравнение непрерывности (1) совместно с законом изменения dR/dt (6) и законом сохранения (7), в котором учитывается стремление объема частиц к постоянному значению IVn_0 , составляют полную систему уравнений, совпадающую с исследованной ранее [1—3], но с другими эффективными коэффициентами. Поэтому используя метод анализа и решения такой системы, развитый в [1—3], можно получить полное асимптотическое решение нашей системы. При этом функция распределения частиц по размерам является универсальной, а временные зависимости числа частиц и их среднего размера такие же, как и для случая однокомпонентных выделений [1—3]. Однако в отличие от исследованного ранее диффузионного распада в системе элемент — матрица, предельные параметры не являются заданными, а самосогласованно асимптотически определяются процессом коалесценции. Для нахождения их асимптотических значений используем законы сохранения и закон действующих масс:

$$1 - x_i = \frac{p_i}{Q_i} I; \quad (8)$$

$$\prod_i \left(1 - \frac{p_i}{Q_i} I\right)^{r_i} = \frac{K^{-1} \tau^{v_i}}{\prod_i Q_i^{r_i}} = K'. \quad (9)$$

где $x_i = c_{i\infty}/Q_i$.

Приведем некоторые результаты для наиболее простых случаев.

1. Слабо пересыщенный по всем компонентам раствор ($1 - x_i \ll 1$).

Раскладывая систему (8) — (9) по малому параметру $\frac{p_i}{Q_i}$, получим:

$$n(t) = \frac{0,22(1 - K')IVn_0}{R^3}; \quad (10)$$

$$R^3 = \frac{8}{9} \frac{\sigma V^2 n_0}{kT \sum_i \frac{p_i^2}{D_i Q_i}} t. \quad (11)$$

2. Если начальные концентрации компонентов соответствуют стехиометрическому составу, то есть $\frac{Q_1}{p_1} = \frac{Q_2}{p_2}$, то, решая систему (8) — (9), получим

$$n(t) = \frac{0,22IVn_0 \left[\frac{Q_1}{p_1} - \frac{1}{p_1} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/2} K'^{1/2} \right]}{R^3}; \quad (12)$$

$$R^3 = \frac{\sigma V^2 n_0 t}{kT \sum_i \frac{p_i}{D_i}} \frac{1}{p_2} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{p_2} K \frac{1}{\sqrt{p_1}} \quad (13)$$

3. При начальных концентрациях одного из компонентов, существенно больших, чем концентрации второго, например, $x_1 = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \frac{p_1}{p_2} \gg 1$

$$n(t) = \frac{0,22 \frac{Q_1}{p_1} \bar{V} n_0}{R^3} \quad (14)$$

$$R^3 = \frac{\sigma V^2 n_0 t}{kT \left[\frac{p_1^2}{D_1 Q_1 \left[\frac{K'}{\left(1 + \frac{Q_1 p_2}{Q_2 p_1} \right)^{p_2}} \right]} + \frac{p_2^2}{D_2 Q_2 \left(1 - \frac{Q_1 p_2}{Q_2 p_1} \right)} \right]} \quad (15)$$

Приведенные результаты иллюстрируют существенную особенность коалесценции в трехкомпонентной системе, характерную вообще для процессов диффузионного распада в многокомпонентных системах: зависимость скорости роста частиц и их числа от относительных количеств растворенных веществ, определяемых условиями приготовления материала, и констант химических реакций. Это дает возможность путем правильного выбора начальных концентраций компонентов существенно замедлять или ускорять процесс диффузионного распада.

Изучая кинетику распада, можно экспериментально определять трудно измеряемые параметры многокомпонентной системы — парциальные коэффициенты диффузии компонентов D_i , удельные поверхностные энергии σ , константы химических реакций в твердом теле K .

Построенная нами общая теория диффузионного распада твердых растворов [12—14] показывает, что отмеченные особенности характерны и для многокомпонентных систем. Согласно общей теории для частиц всех фаз, асимптотически выживающих в процессе конкурентного коалесцентного роста, функция распределения частиц по размерам в соответствующих переменных является универсальной и одной и той же для частиц всех сосуществующих фаз. Теория позволяет определить сосуществующие фазы и найти границы областей их сосуществования. Это дает возможность строить, например, методами машинного моделирования фазовые диаграммы распада и более обоснованно подходить к созданию материалов с повышенной термической и радиационной стабильностью.

РАЗВИТИЕ ГАЗОВОЙ ПОРИСТОСТИ

Перейдем теперь к рассмотрению диффузионного роста пор с молекулярным газом. Поскольку температуры диссоциации как обычных газов (H_2 , O_2 , N_2), так и многих газообразных соединений, возможных в поре вследствие особенностей технологических процессов (низшие фториды, хлориды, окислы металлов), довольно высоки, очень часто в реальных материалах газы, наполняющие поры, являются молекулярными. Это должно существенным образом учитываться теорией.

Впервые задача о развитии газовой пористости для пор с инертным газом была решена Семеновым [7], а полная формулировка задачи

и решение ее для крупных и мелких пор даны в работе [9]. Рассмотрим теперь более общий случай, когда растворенные в матрице атомы элемента X , диффундируя в пору, образуют на поверхности ее летучее соединение с матрицей M_lX_m . Ранее было показано [9], что аналитически задача легко решается до конца в двух предельных случаях — «крупных» и «малых» пор. Физически это означает, что в случае «крупных» пор характерное время изменения размеров поры τ_g значительно больше характерного времени подстройки газа τ_0 (пора не изменяет своих размеров до тех пор, пока давление газа не достигнет равновесного, определяемого внешними условиями), то есть $\tau_g/\tau_0 \gg 1$. Случай «малых» пор соответствует иерархии времен $\tau_g/\tau_0 \ll 1$.

Приведем некоторые аналитические результаты. Поведение гетерогенной системы характеризуют функция распределения пор по размерам $f(R, t)$, концентрация пор $N(t)$, их средние размеры $R(t)$ и распухание $V(t)$.

Система уравнений для определения этих характеристик в случае «крупных» пор имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f \frac{dR}{dt} \right) = 0; \quad (16)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D^b c_0}{R} \left(\frac{\omega P}{kT} - \frac{\eta}{R} \right); \quad (17)$$

$$c = c_R; \quad (18)$$

$$c^m = \delta \frac{\omega P}{kT}; \quad (19)$$

$$c = \frac{\omega P}{kT} V(t) = Q; \quad (20)$$

$$V(t) = \int_0^\infty f \frac{4\pi}{3} R^3 dR; \quad P \frac{4\pi}{3} R^3 = NkT, \quad (21)$$

где $\eta = 2\gamma\omega/kT$; δ — растворимость элемента-примеси в матрице. Для существования решения, как показано в общей теории [16], необходимо, чтобы асимптотически

$$\frac{\omega P}{kT} = \eta \left(\frac{4}{9} D^b \eta t \right)^{-1/3} \quad t \rightarrow \infty. \quad (22)$$

Это условие фактически заменяет начальное. Тогда из (19) и (20) для $c(t)$ и $V(t)$ имеем:

$$c(t) = \left[\frac{\delta \eta}{(4/9 D^b \eta t)^{1/3}} \right]^{1/m}; \quad (23)$$

$$V(t) = \frac{Q - c}{\eta} (4/9 D^b \eta t)^{1/3} \cong \frac{Q}{\eta} (4/9 D^b \eta t)^{1/3} - q_0 t^{1/3}, \quad (24)$$

$$q_0 = \frac{Q}{\eta} (4/9 D^b \eta)^{1/3},$$

а для функции распределения, числа пор и среднего их размера, используя результаты работы [10], находим

$$f(R, t) = N(t) P(u) \frac{u}{R}, \quad (25)$$

$$P(u) = \begin{cases} 2 \left(\frac{3^3 e}{2^{5/3}} \right)^{2/3} \exp \left[- \frac{2/3}{1 - 2/3u} \right] & \frac{R}{R^*} = u < \frac{3}{2}; \\ 0 & u > \frac{3}{2} \end{cases} \quad (26)$$

$$N(t) = B \frac{q_0}{(D^b \eta)^{1/3} (\bar{R}^3)^{2/3}}, \quad B = \frac{\bar{u}^3}{\left(\frac{4}{9} \right)^{1/3} \frac{4\pi}{3}} = \text{const}; \quad (27)$$

$$\bar{R}^3 = 4/9 \bar{u}^3 D^b \eta t.$$

Интересной особенностью полученного решения является независимость его от значения m — числа атомов примеси в молекуле газа, наполняющего пору. В то же время результат существенным образом зависит от механизма массопереноса и в случае, например, диффузии по границам зерен или нескольких механизмов массопереноса следует учесть результаты [15].

Аналогичным образом рассматривается случай «малых» пор. Система уравнений имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f \frac{dR}{dt} \right) = 0; \quad (29)$$

$$\frac{dR}{dt} = V_m (c - c_R); \quad (30)$$

$$c_R = \left(\frac{b}{R} \right)^{1/m}; \quad (31)$$

$$c + \frac{4\pi}{3} m \frac{b}{\delta} \int_0^\infty f R^3 dR = Q. \quad (32)$$

$$V_m = \frac{2\pi D^b}{am\alpha}, \quad \alpha = \frac{8\pi}{3} \frac{\gamma a^2}{kT}, \quad b = 11\delta.$$

Вводя безразмерные переменные $u = \frac{R}{x_{\text{кр}}}$, $\tau = \ln x_{\text{кр}}$ и функцию распределения $\varphi(u, \tau)$, где $x = (R/b)^{1/m}$, $x_{\text{кр}} = 1/c$ и $\int (R, t) dR = \varphi(u, \tau) du$, легко записать полученную систему (29) — (32) в каноническом виде; решение ее в нулевом приближении:

$$\varphi(u, \tau) = N(\tau) P(u);$$

$$\varphi(u, \tau) = \begin{cases} A_m \frac{1}{g(u)} \exp \{ -2m[\tau - \psi(u)] \} & u < u_0 \\ 0 & u \geq u_0. \end{cases} \quad (33)$$

$$A_m = Q \left[\frac{4\pi}{3} m \frac{b^3}{\delta} I_{2m} \right]^{-1}, \quad \psi(u) = \int \frac{du}{g(u)};$$

$$g(u) = u^{m-1} [u^{m-1} - (m-1)u - m].$$

$$N(t) = A_m \left[(m+1) \frac{1}{b} \frac{1}{\gamma_0} t \right]^{-\frac{2m}{m+1}}, \quad \gamma_0 = \frac{(m-1)^{m-1}}{m^m}.$$

$$R(t) = b(\bar{u}^m) \left[(m+1) \frac{V_m}{b} \frac{1}{\gamma_0} t \right]^{\frac{m}{m+1}}, \quad u_0 = \frac{m+1}{m}, \quad (34)$$

$$c = \left[(m+1) \frac{V_m}{b} \frac{1}{\gamma_0} t \right]^{\frac{1}{m+1}}, \quad (35)$$

$$\bar{u}^m = \frac{\int q u^{(m)} du}{\int q du} = \frac{I_m}{I_{0m}}, \quad (36)$$

а распухание материала

$$V(t) = Q \frac{b}{m} K_m \left[(m+1) \frac{V_m}{b} \frac{1}{\gamma_0} t \right]^{\frac{m}{m+1}}, \quad K_m = I_{3m}/I_{0m}, \quad (37)$$

где

$$I_{Nm} = \int u^m p(u) du = \int \frac{u^m \exp[-2mq(u)]}{g(u)} du, \quad (38)$$

Nm — моменты функции $p(u)$, значения которых приведены в таблице ($N=0, \dots, 3$).

Как видно из (33)–(37), функция распределения пор по размерам, их число и средний размер, а также распухание материала существен-

Значения Nm -моментов функции $P(u)$, полученные численным интегрированием (38)

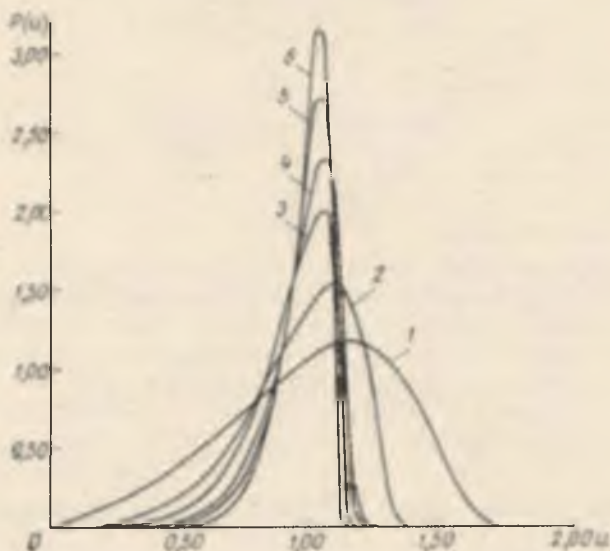
m	I_{0m}	I_{1m}	I_{2m}	I_{3m}	$\bar{u}^m = \frac{I_{1m}}{I_{0m}}$	$K_m = \frac{I_{3m}}{I_{0m}}$
1	0,5	0,5	0,5547	0,6562	1,00	1,183
2	0,25	0,2378	0,2617	0,3135	0,9512	1,198
3	0,1667	0,1549	0,1698	0,2045	0,9294	1,203
4	0,125	0,1147	0,1254	0,1515	0,9176	1,208
5	0,1	0,0909	0,0994	0,1203	0,909	1,209
6	0,0833	0,0753	0,0882	0,0995	0,9036	1,210

ным образом зависят от m , то есть от типа молекулярного газа, наполняющего поры.

На рисунке приведены функции распределения пор по размерам для различных значений m . С ростом числа атомов элемента-примеси в молекуле, как видно из рисунка, распределение пор по размерам становится все более однородным. Экспериментально изучая кинетику роста пор и распухание материала, можно определить состав газов, наполняющих поры. Кинетика роста «малых» пор в отличие от кинетики роста «крупных» пор не зависит от механизма массопереноса вакансий, но существенным образом определяется механизмом массопереноса элемента-примеси (в этом случае изменится V_m в (30); последующий анализ аналогичен изложенному здесь для объемной диффузии). Со временем, которое может быть достаточно велико, любой ансамбль пор с газом должен удовлетворять критерию крупных пор, и, следовательно, функция распределения будет становиться универсальной, не зависящей от значения числа m . В настоящее время теория развития газовой

пористости при диффузионном распаде обобщена на случай произвольного числа газообразных соединений, наполняющих поры [16].

Таким образом, общие системы уравнений и предложенный в настоящей работе метод их решения позволяют решать многие задачи по



Функции распределения пор по размерам, полученные численным интегрированием, при различных значениях m (показаны цифрами на кривых).

диффузионному распаду многокомпонентных систем и развитию в них газовой пористости.

Харьковский
физико-технический
институт АН УССР

Поступила в редакцию
18 августа 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М., Слезов В. В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. — ЖЭТФ, 1958, 35, № 2, с. 479–492.
2. Лифшиц И. М., Слезов В. В. К теории коалесценции твердых растворов. — ФТТ, 1959, 1, вып. 9, с. 1401–1411.
3. Lifshits I. M., Slezov V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. — J. Phys. Chem. Solids, 1961, 19, № 1/2, p. 35–50.
4. Ardell A. J. Experimental confirmation of the Lifshits–Wagner theory of particle coarsening. In: The mechanisms of phase transformation in crystalline solids. — J. Inst. of Metals, 1969, 33, p. 111–116.
5. Oriani R. A. Ostwald ripening of precipitates in solid matrices. — Acta Met., 1964, 12, p. 1399–1409.
6. Heckel R. W. The growth and shrinkage rates of second-phase particles of various size distributions. — Trans. AIME, 1965, 233, № 11, p. 1994–2000.
7. Семенов Л. Н. Теория коалесценции газовых пор в условиях набухания. — Атомная энергия, 1963, 15, № 5, с. 404–408.
8. Markworth A. J. On the coarsening of gas-filled pores in solids. — Met. Trans., 1972, 4, № 11, p. 2651–2656.
9. Саралдзе З. К., Слезов В. В. К теории коалесценции пор с газом. — ФТТ, 1965, 7, вып. 6, с. 1605–1611.
10. Слезов В. В. Коалесценция системы дислокационные петли и поры в материале, подверженному облучению. — ФТТ, 1967, 9, вып. 12, с. 3443–3455.
11. Слезов В. В., Сагалович В. В. Теория коалесценции в двухфазных системах. — Неорг. материалы, 1976, 12, № 10, с. 1719–1723.

12. Слезов В. В., Сагалович В. В. Теория коалесценции в многокомпонентных многофазных системах. — ФТТ, 1975, 17, вып. 10, с. 1497—1499.

13. Слезов В. В., Сагалович В. В. Области сосуществования фаз в процессе диффузионного распада пересыщенных многокомпонентных систем. — ФТТ, 1975, 17, вып. 10, с. 2751—2753.

14. Slezov V. V., Sagalovich V. V. Theory of diffusive decomposition of supersaturated multicomponent systems. — J. Phys. Chem. Solids, 1977, 38, № 9, p. 943—948.

15. Slezov V. V., Sagalovich V. V., Tanatarov L. V. Theory of diffusive decomposition of supersaturated solid solution under the conditions of simultaneous operation of several mass-transfer mechanisms. — J. Phys. Chem. Solids, 1978, 39, № 7, p. 705—709.

16. Слезов В. В. Теория газовой пористости, образующейся при диффузионном распаде многокомпонентных систем. Препринт ХФТИ 79—53, Харьков, 1979, с. 12.

УДК 538.1

МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЗАКАЛЕННОГО ГАЙЗЕНБЕРГОВСКОГО МАГНЕТИКА С ХАОТИЧЕСКИМИ УЗЛАМИ И КОНКУРИРУЮЩИМИ ОБМЕННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПРОСТОЙ И ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКАХ

М. В. Медведев, А. В. Заборов

Для закаленного гайзенберговского магнетика с хаотическими узлами и конкурирующими обменными взаимодействиями с ближайших соседей ($I_{AA} > 0$, $I_{AB} = 0$ и $I_{BB} < 0$) построены функции распределения хаотических молекулярных полей для разных типов магнитных структур в приближении большого числа ближайших соседей ($z \gg 1$). Полученные функции распределения хаотических молекулярных полей применяются для анализа магнетиков с простой и объемно-центрированной кубической решетками. Показано, что при переходе из парамагнитного состояния возникают хаотические коллинеарные ферромагнитные и антиферромагнитные состояния, а также может появиться скошенная структура. Отмечено, что возникновение состояния спинового стекла при высоких температурах даже в рамках приближения молекулярного поля является маловероятным.

1. ВВЕДЕНИЕ

При исследовании магнитных состояний закаленного гайзенберговского сплава, представляющего смесь ферромагнитной и антиферромагнитной компонент, наибольшее внимание привлекает область промежуточных концентраций, где конкурируют ферро- и антиферромагнитное упорядочение. В приближении молекулярного поля было показано, что в этой области может возникнуть скошенная структура [1], или произойти концентрационный фазовый переход 1-го рода между ферромагнетизмом и антиферромагнетизмом [2, 3]. Эти исследования обладают тем недостатком, что магнитные состояния [1—3] охарактеризованы только средними значениями спиновых проекций S_α (здесь $\lambda = X, Y, Z$ и $\alpha = A, B$ являются индексами атомных компонент, а черта сверху обозначает конфигурационное усреднение по хаотическому распределению атомных компонент или обменных взаимодействий). Однако очевидно, что описание хаотической спиновой системы только с помощью средних значений параметров, без учета хотя бы их разброса, задаваемого соответствующими дисперсиями, является довольно убогим. Поэтому необходимо пересмотреть прежние результаты молекулярно-полевого подхода [1—3] в области промежуточных концентраций, где можно ожидать большой дисперсии усредненных спиновых проекций $D^\lambda(S_\alpha) = \overline{S_\alpha^\lambda}^2 - (\overline{S_\alpha^\lambda})^2$.

В магнитных системах с хаотическими связями разных знаков учет этого обстоятельства в рамках молекулярного поля привел к концепции спинового стекла, в котором $\langle S' \rangle = 0$, но $\overline{S'^\lambda}^2 > 0$ [4]. В послед-

ствии было высказано предположение, что в гайзенберговском магнетике с конкурирующими хаотическими связями могут также появляться магнитные состояния, в которых одновременно сосуществует как дальнее магнитное упорядочение одних спиновых проекций, так и спин-стекольное «замораживание» других (например, асперомагнитное состояние [5], в котором будет как $\langle S^z \rangle = 0$, так и $\langle S^x \rangle = \langle S^y \rangle^2 \neq 0$ при $\langle S^x \rangle = \langle S^y \rangle = 0$ [6, 7]).

Разумеется, нахождение таких фаз в рамках приближения молекулярного поля является только необходимым, но далеко еще не достаточным условием их существования. Характер всех критических линий и точек, полученных в самосогласованных приближениях, подлежит дальнейшему уточнению методами ренорм-группы. В проблеме спинового стекла до сих пор нет полной ясности, существует ли такой переход и, если существует, достаточно ли эдвардс-андерсоновских параметров порядка для его описания. Большинство теоретических работ исходит из предпосылки, что учет термодинамических флуктуаций методами ренорм-группы, по-видимому, ведет к уничтожению резкого фазового перехода из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла (см., напр., [8]) и что в районе температуры перехода на самом деле появляется аномально медленная релаксация спиновой системы. Однако появление этой аномально медленной релаксации спиновой системы хорошо регистрируется или с помощью эффекта Мессбауэра [9], или по излому температурного хода магнитной восприимчивости [10], или по рассеянию нейтронов [11]. Поскольку в настоящее время такие черты спин-стекольного поведения спиновых систем широко исследуются экспериментаторами, интересно проанализировать даже в приближении молекулярного поля такую сложную систему, как гайзенберговский магнетик с хаотическими узлами и конкурирующими обменными взаимодействиями. Если приближение молекулярного поля будет указывать на появление фаз с полным или частичным спин-стекольным «замораживанием» магнитных моментов при определенных условиях, на параметры системы, то это дает основание надеяться на обнаружение особенностей спин-стекольного типа поведения системы в соответствующих экспериментах.

2. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХАОТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛЕЙ В ПРИБЛИЖЕНИИ БОЛЬШОГО ЧИСЛА БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ ($z \gg 1$)

Запишем гамильтониан исследуемой системы в виде

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=A, B} I_{\alpha\beta} \sum_{n\Delta} p_{\alpha}(n) p_{\beta}(n+\Delta) S_{\alpha}(n) S_{\beta}(n+\Delta) - g\mu_B H \sum_{\alpha=A, B} \sum_n p_{\alpha}(n) S_{\alpha}^z(n). \quad (1)$$

Оператор проектирования $p_{\alpha}(n)$ равен 1 на узле, занятом спином S_{α} , и 0 в прочих случаях. При концентрации атомов В-типа $p_B(n) \equiv c_B = 1$ спины S_B образуют идеальный двухподрешеточный антиферромагнетик ($I_{BB} < 0$), причем в отсутствие анизотропии ось антиферромагнетизма направлена вдоль оси OX , перпендикулярной бесконечно малому магнитному полю H ; при $p_A(n) \equiv c_A = 1$ спины S_A выстроены ферромагнитным образом вдоль оси OZ . Сумма по Δ пробегает по z -ближайшим соседям, а по n — по всем узлам решетки.

Для фиксированной случайной конфигурации магнитных атомов среднее термодинамическое значение λ -проекции спина $S_\alpha(n)$ равно

$$p_\alpha(n) \langle S_\alpha^\lambda(n) \rangle = p_\alpha(n) \frac{h_\alpha^\lambda(n)}{h_\alpha(n)} b_S\left(\frac{h_\alpha(n)}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $b_S(x)$ — функция Брнллюэна;

$$b_S(X) = \frac{2S+1}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{2S+1}{2} X\right) - \frac{1}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2} X\right),$$

и $h_\alpha(n)$ — модуль молекулярного поля $h_\alpha(n)$, равного

$$h_\alpha(n) = \sum_{\beta \neq \alpha} J_{\alpha\beta} p_\beta(n + \Delta) \langle S_\beta(n + \Delta) \rangle \equiv \sum_{\Delta=1} \Gamma_\alpha(n + \Delta). \quad (3)$$

Известно, что приближение молекулярного поля удовлетворительно описывает термодинамику магнетиков в случаях большого числа ближайших соседей $z \gg 1$ [12]. Рассматривая $z \gg 1$ как большой параметр задачи, получим функции распределения для магнитных структур различного типа: коллинеарных, компланарных и некомпланарных.

Продemonстрируем вывод функции распределения на примере хаотических коллинеарных структур, у которых отлична от нуля только одна проекция молекулярного поля, например $h_\alpha^z(n)$ или $h_\alpha^x(n)$.

Так как функция распределения $W(h_\alpha^\lambda(n))$ определяется как

$$W(h_\alpha^\lambda(n)) = \delta(h_\alpha^\lambda(n) - \sum_{\Delta=1} \Gamma_\alpha^\lambda(n + \Delta)), \quad (4)$$

то, пренебрегая эффектами ближнего магнитного порядка, то есть считая $\langle S_\beta(n + \Delta_1) \rangle \approx \langle S_\beta(n + \Delta_2) \rangle \approx \langle S_\beta(n + \Delta_1) \rangle \approx \langle S_\beta(n + \Delta_2) \rangle$, получим

$$W(h_\alpha^\lambda(n)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left\{ i p h_\alpha^\lambda(n) + z \ln \left[\exp(-i p \Gamma_\alpha^\lambda(n + \Delta)) \right] \right\}. \quad (5)$$

Благодаря условию $z \gg 1$, можно использовать метод перевала [13] и прийти

$$W(h_\alpha^\lambda(n)) = [2\pi D_\alpha^\lambda(n)]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{[h_\alpha^\lambda(n) - \overline{h_\alpha^\lambda(n)}]^2}{2D_\alpha^\lambda(n)} \right\}, \quad (6)$$

где

$$D_\alpha^\lambda(n) \equiv [\overline{h_\alpha^\lambda(n)}]^2 - [\overline{h_\alpha^\lambda(n)}]^2 = z \{ [\overline{\Gamma_\alpha^\lambda(n + \Delta)}]^2 - [\overline{\Gamma_\alpha^\lambda(n + \Delta)}]^2 \} \quad (7)$$

— дисперсия λ -проекции случайного молекулярного поля $h_\alpha^\lambda(n)$.

Видим, что из (6), (2) и (3) можно получить самосогласованные уравнения для $h_\alpha^\lambda(n)$ и $D_\alpha^\lambda(n)$. С другой стороны, из (3) или из (2) в высокотемпературном пределе вытекает однозначная связь $h_\alpha^\lambda(n)$ с $S_\alpha(n)$ и оказывается, что в области высоких температур удобнее описывать магнитные состояния с помощью характеристик случайных молекулярных полей $h_\alpha^\lambda(n)$ и $D_\alpha^\lambda(n)$, а не с помощью $S_\alpha(n)$ и $S_\alpha(n)^2$ (что мы и будем делать в последующем).

Для компланарной скошенной структуры [1, 2] характерно одновременное существование средних значений Z -проекции спинов с ферромагнитной симметрией между разными магнитными подрешетками

$\overline{S_\alpha(n)} = \overline{S_\alpha(n + \Delta)}$ и X -проекции спинов, обладающих антиферромагнитной симметрией между разными подрешетками $\overline{S_\alpha^X(n)} = -\overline{S_\alpha^X(n + \Delta)}$. Следовательно, случайное молекулярное поле $\mathbf{h}_\alpha(n)$ будет двухкомпонентным $\mathbf{h}_\alpha(n) = (\sum_\Delta \Gamma_\alpha^X(n - \Delta), 0, \sum_\Delta \Gamma_\alpha^Z(n + \Delta))$, а фурье-трансформы $F(\rho_1, \rho_2)$ функции распределения $W_{\text{CSI}}(h_\alpha^X(n), h_\alpha^Z(n))$ будут равны при $z \gg 1$:

$$F(\rho_1, \rho_2) = \exp \left\{ z \ln \left[\exp(-i\rho_1 \Gamma_\alpha^X(n + \Delta) - i\rho_2 \Gamma_\alpha^X(n - \Delta)) \right] - \right. \\ \left. - \exp \left[-i\rho_1 \overline{h_\alpha^X(n)} - i\rho_2 \overline{h_\alpha^X(n)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} [\rho_1^2 D_\alpha^X(n) + \rho_2^2 D_\alpha^X(n) + 2\rho_1 \rho_2 R_\alpha(n)] \right] \right\}, \quad (8)$$

где

$$R_\alpha(n) = \overline{h_\alpha^X(n) h_\alpha^X(n)} - \overline{h_\alpha^X(n)} \overline{h_\alpha^X(n)} = \\ = z \left[\overline{\Gamma_\alpha^X(n - \Delta) \Gamma_\alpha^X(n + \Delta)} - \overline{\Gamma_\alpha^X(n - \Delta)} \overline{\Gamma_\alpha^X(n + \Delta)} \right] \quad (9)$$

является ковариацией двухкомпонентного случайного молекулярного поля.

Отсюда следует, что

$$W_{\text{CSI}}(h_\alpha^X(n), h_\alpha^X(n)) = (2\pi)^{-1} [D_\alpha^X(n) D_\alpha^X(n) - R_\alpha^2(n)]^{-1/2} \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{ \left[\overline{h_\alpha^X(n) h_\alpha^X(n)} - \overline{h_\alpha^X(n)} \overline{h_\alpha^X(n)} \right]^2 D_\alpha^X(n) + \left[\overline{h_\alpha^X(n) h_\alpha^X(n)} - \overline{h_\alpha^X(n)} \overline{h_\alpha^X(n)} \right]^2 D_\alpha^X(n) - \right. \\ \left. - 2 \left[\overline{h_\alpha^X(n) h_\alpha^X(n)} - \overline{h_\alpha^X(n)} \overline{h_\alpha^X(n)} \right] R_\alpha(n) \right\} \\ \left. \frac{1}{2 [D_\alpha^X(n) D_\alpha^X(n) - R_\alpha^2(n)]} \right\} \quad (10)$$

Далее, приведем функции распределения для возможных хаотических структур с трехкомпонентными молекулярными полями. Во-первых, для асперомагнитного состояния [5], которое представляет суперпозицию хаотического коллинеарного ферромагнетизма вдоль оси OZ и спинного стекла в плоскости $X-Y$ получим

$$W_{\text{AS}}(\mathbf{h}_\alpha(n)) = (2\pi)^{-3/2} [D_\alpha^X(n) D_\alpha^Y(n) D_\alpha^Z(n)]^{-1/2} \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{h_\alpha^X(n)^2}{2D_\alpha^X(n)} - \frac{h_\alpha^Y(n)^2}{2D_\alpha^Y(n)} - \frac{h_\alpha^Z(n)^2}{2D_\alpha^Z(n)} \right\} \quad (11)$$

причем в силу аксиальной симметрии можно принять $D_\alpha^X(n) = D_\alpha^Y(n)$. Для антасперомагнитного состояния, которое можно представить в виде двух взаимопроникающих магнитных подрешеток с асперомагнитным упорядочением или как суперпозицию хаотического коллинеарного антиферромагнитного состояния вдоль оси OX и спинного стекла в плоскости $Y-Z$, функция распределения получается из (11) после взаимной перестановки индексов X и Z .

Во-вторых, поскольку скошенная структура представляет собой своеобразную суперпозицию коллинеарного ферромагнетизма и антиферромагнетизма, то подобного типа суперпозицию асперомагнетизма вдоль оси OZ и антиасперомагнетизма вдоль оси OX будет представлять некомпланарная скошенная структура, которая отличается от компланарной скошенной структуры появлением хаотического «замораживания» Y-проекции спинов. Тогда функция распределения некомпланарной скошенной структуры равна

$$W_{CS2}(h_{\alpha}(n)) = [2\pi D_{\alpha}^Y(n)]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{[h_{\alpha}^Y(n)]^2}{2[D_{\alpha}^Y(n)]} \right\} W_{CS1}(h_{\alpha}^X(n), h_{\alpha}^Z(n)). \quad (12)$$

Наконец, если в (11) положить $\bar{h}_{\alpha}(n) = 0$ и $L_{\alpha}(n) = D_{\alpha}$, то получим функцию распределения молекулярных полей в гайзенберговском спиновом стекле.

Заметим, что при выводе (6), (10), (11) и (12) считается, что спины всех ближайших соседей α -типа после конфигурационного усреднения будут принадлежать одной магнитной подрешетке атомов α -типа. Поэтому настоящие расчеты применимы только к ПК и ОЦК решеткам магнитных атомов, которые разбиваются на две кубические подрешетки.

3. ХАОТИЧЕСКИЕ КОЛЛИНЕАРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Рассмотрим сначала переход из парамагнитного состояния в хаотические коллинеарные магнитные состояния, а переходы в состояния других типов рассмотрим в последующих разделах. Для этого используем высокотемпературное разложение функции Бриллюэна

$$b_{S_{\alpha}}(x) = x_{\alpha}x - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha}x_{\alpha}^2x^2 + \dots \quad (13)$$

$$x_{\alpha} = S_{\alpha}(S_{\alpha} + 1)/3, \quad \gamma_{\alpha} = 3[(S_{\alpha} + 1)^2 + S_{\alpha}^2] 5[S_{\alpha}(S_{\alpha} + 1)]^2.$$

Так как модуль молекулярного поля равен $|h_{\alpha}^{\lambda}(n)| = h_{\alpha}^{\lambda}(n) \operatorname{sign} h_{\alpha}^{\lambda}(n)$, получим из (2), (3), (6) и (13)

$$\begin{aligned} \overline{h_{\alpha}^{\lambda}(n)} &= z \sum_{\beta} c_{\beta} I_{\alpha\beta} \left(\frac{z_{\beta}}{k_B T} \right) \left\{ \overline{h_{\beta}^{\lambda}(n + \Delta)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \gamma_{\beta} \left(\frac{z_{\beta}}{k_B T} \right)^2 \left[(\overline{h_{\beta}^{\lambda}(n + \Delta)})^3 - 3\overline{h_{\beta}^{\lambda}(n + \Delta)} D_{\beta}^{\lambda}(n + \Delta) \right] + \dots \right\}, \quad (14) \end{aligned}$$

где c_{β} — концентрация атомов β -типа.

Будем предполагать, что $\overline{h_{\alpha}^{\lambda}(n)}$ одинаково для всех спинов внутри одной подрешетки, но избегать каких-либо априорных соотношений симметрии между $\overline{h_{\alpha}^{\lambda}(n)}$ и $\overline{h_{\alpha}^{\lambda}(n + \Delta)}$, то есть между средними молекулярными полями первой и второй магнитных подрешеток.

Обозначив $V_{\alpha\beta} = z I_{\alpha\beta} c_{\beta} x_{\beta}$, получим из (14) систему линейных уравнений для определения критических температур перехода $T_{кр}$:

$$\begin{aligned} h_A T_{кр} \overline{h_{A1}^{\lambda}} - \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} \overline{h_{\beta 1}^{\lambda}} &= 0, \\ h_B T_{кр} \overline{h_{B2}^{\lambda}} - \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} \overline{h_{\beta 2}^{\lambda}} &= 0; \end{aligned} \quad (\lambda = Z \text{ или } X) \quad (15)$$

1 и 2 — индексы подрешеток.

Детерминант системы (15) может быть представлен в виде

$$(k_B T_{кр})^2 - (k_B T_{кр}) (V_{AA} + V_{BB}) - V_{BB} V_{AA} - V_{AB} V_{BA} | (k_B T_{кр})^2 - (k_B T_{кр}) (V_{AA} + V_{BB}) - V_{BB} V_{AA} - V_{AB} V_{BA} | = 0. \quad (16)$$

Очевидно, что при условии $V_{AA} + V_{BB} = 0$ корни первой и второй квадратной скобки будут совпадать в точке c^* , T^* фазовой диаграммы

$$c_H^* = c^* = \frac{I_{AA} x_A}{I_{AA} x_A + I_{BB} x_B}, \quad k_B T^* = \frac{x_A x_B}{I_{AA} x_A + I_{BB} x_B} \sqrt{I_{AA}^2 I_{BB}^2 - I_{AB}^2 I_{AA} I_{BB}}. \quad (17)$$

Выбирая максимальный корень в качестве критической температуры перехода в парамагнитное состояние, видим, что при $0 < c < c^*$ (мы используем обозначение $c_B = c$) температура перехода равна

$$k_B T_c = \frac{1}{2} \{V_{AA} + V_{BB} + [(V_{AA} - V_{BB})^2 + 4V_{AB} V_{BA}]^{1/2}\} \quad (18)$$

при следующих соотношениях симметрии между усредненными молекулярными полями разных подрешеток

$$\bar{h}_{A2}^Z / \bar{h}_{A1}^Z = 1, \quad \bar{h}_{B1}^Z / \bar{h}_{A1}^Z = \bar{h}_{B2}^Z / \bar{h}_{A1}^Z = \frac{V_{BB} - V_{AA} + [(V_{AA} - V_{BB})^2 + 4V_{AB} V_{BA}]^{1/2}}{2V_{AB}}.$$

Это означает, что при $I_{AB} > 0$ существует ферромагнитная структура, тогда как при $I_{AB} < 0$ ансамбли спинов S_A и S_B выстроены ферримагнитным образом.

При $c^* < c < 1$ температура перехода равна

$$k_B T_N = \frac{1}{2} \{- (V_{AA} + V_{BB}) + [(V_{AA} - V_{BB})^2 + 4V_{AB} V_{BA}]^{1/2}\}, \quad (19)$$

а усредненные молекулярные поля связаны соотношениями:

$$\bar{h}_{A2} / \bar{h}_{A1} = 1, \quad \bar{h}_{B1} / \bar{h}_{A1} = \bar{h}_{B2} / \bar{h}_{A1} = \frac{V_{BB} - V_{AA} + [(V_{AA} - V_{BB})^2 + 4V_{AB} V_{BA}]^{1/2}}{2V_{AB}}.$$

Следовательно, $\bar{h}_{A1}^* = -\bar{h}_{A2}^*$, $\bar{h}_{B1}^* = -\bar{h}_{B2}^*$ при любом знаке I_{AB} , однако $\bar{h}_{B1} / \bar{h}_{A1} < 0$ при $I_{AB} > 0$ и $\bar{h}_{B1} / \bar{h}_{A1} > 0$ при $I_{AB} < 0$. Такие структуры можно назвать антиферромагнитными вследствие взаимной компенсации усредненных молекулярных полей разных подрешеток внутри ансамбля спинов одного сорта. Заметим, что T_C и T_N пересекаются в точке c^* , T^* .

Исследуем температурное поведение $\bar{h}_\alpha$ при $T < T_{C,N}$. Будем рассуждать $(\bar{h}_\alpha)^{F, AF}$ и $D^{F, AF}$ в виде (индексы F и AF обозначают соответствующие типы коллинеарной структуры):

$$(\bar{h}_{\alpha i})^{F, AF} = (1-t)^{1/2} K_{F, AF} \Psi_{\alpha i}^{F, AF} + (1-t)^{3/2} y_{\alpha i}^{F, AF} + \dots \quad (t = \frac{T}{T_{C,N}}) \quad (20)$$

$$D_{\alpha}^{F, AF} = (1-t) K_{F, AF} \Psi_{\alpha}^{F, AF} + (1-t)^2 u_{\alpha}^{F, AF} + \dots$$

(ниже будет видно, что $D_{\alpha}^{F, AF}(n) = D_{\alpha}^{F, AF}(n + \Delta)$, и поэтому подрешеточный индекс i у $D_{\alpha}^{F, AF}$ не нужен).

Подставляя (20) в (14), учитывая соответствующую симметрию усредненных молекулярных полей в интервалах $0 < c < c^*$ и $c^* < c < 1$ и собирая члены при $(1-t)^i$, получим

$$\sum_{\beta} (k_B T_{c, N} \delta_{\alpha\beta} \mp V_{\alpha\beta}) \varphi_{\beta}^{F, AF} = 0, \quad (21)$$

причем $\varphi_{\beta} = \varphi_{\beta 1}$, $k_B T_C$ и $k_B T_N$ определяются (18) и (19), а условие нормировки $\sum_{\alpha} (\varphi_{\alpha}^{AF})^2 = 1$ дает

$$(\varphi_{\alpha}^F)^2 = \frac{(k_B T_C - V_{BB})^2}{(k_B T_C - V_{BB})^2 - V_{BA}^2}, \quad (\varphi_{\alpha}^{AF})^2 = \frac{V_{AB}^2}{(k_B T_N + V_{AA})^2 + V_{AB}^2}. \quad (22)$$

Верхний знак в (21) и далее будет относиться к ферро- и ферромагнитным структурам, а нижний — к антиферромагнитным.

Отметим существование следующего полезного уравнения:

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha} \varphi_{\alpha}^{F, AF} (k_B T_{c, N} \delta_{\alpha\beta} \mp V_{\alpha\beta}) = 0. \quad (23)$$

Поскольку члены в (14), пропорциональные $(1-t)^i$, дадут

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta} (k_B T_{c, N} \delta_{\alpha\beta} \mp V_{\alpha\beta}) \varphi_{\beta}^{F, AF} = \pm K_{F, AF} \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} \varphi_{\beta}^{F, AF} \mp \\ & \mp \frac{1}{2} K_{F, AF}^3 \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} \varphi_{\beta} \left(\frac{\chi_{\beta}}{k_B T_{c, N}} \right)^2 [(\varphi_{\beta}^{F, AF})^2 + 3\varphi_{\beta}^{F, AF} \varphi_{\beta}^{F, AF}], \end{aligned} \quad (24)$$

то, используя уравнение (23), можно найти из (24)

$$K_{F, AF}^2 = 2 (k_B T_{c, N})^2 \frac{\sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha} (\varphi_{\alpha}^{F, AF})^2}{\sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}^3 [(\varphi_{\alpha}^{F, AF})^4 + 3(\varphi_{\alpha}^{F, AF})^2 \varphi_{\alpha}^{F, AF}]}. \quad (25)$$

Для получения окончательного ответа нам необходимо знать $\varphi_{\alpha}^{F, AF}$. Согласно (7) и (3), уравнение самосогласования для $D_{\alpha}^{F, AF}(n)$ при произвольной температуре равно:

$$D_{\alpha}^{F, AF}(n) = z \left[\sum_{\beta} I_{\alpha\beta}^2 c_{\beta} h_{\beta}^2 \left(\frac{h_{\beta}^2 (n+1)}{k_B T} \right) - \left| \sum_{\beta} I_{\alpha\beta} c_{\beta} h_{\beta} \left(\frac{h_{\beta}^2 (n+1)}{k_B T} \right) \right| \right], \quad (26)$$

причем $D_{\alpha 1}^{F, AF} = D_{\alpha 2}^{F, AF}$ при любой симметрии между $h_{\beta 1}$ и $h_{\beta 2}$.

Используя первый член разложения (14), получим из (26)

$$\sum_{\beta} [(k_B T_{c, N})^2 \delta_{\alpha\beta} - W_{\alpha\beta}] \varphi_{\beta}^{F, AF} = z c_{\alpha} (1 - c_{\alpha}) \left[\sum_{\beta} I_{\alpha\beta} \chi_{\beta} (2\delta_{\alpha\beta} - 1) \varphi_{\beta}^{F, AF} \right]^2, \quad (27)$$

$$(W_{\alpha\beta} = z I_{\alpha\beta}^2 c_{\beta} \chi_{\beta}).$$

Уравнение (27) замыкает набор уравнений, необходимых для определения температурного поведения $\overline{h_{\alpha}^{F, AF}}$ и $D_{\alpha}^{F, AF}$.

Заметим, что при решении (27) мы предполагаем, что $k_B T_{c, N} = k_B T_f$, где $k_B T_f$ является максимальным корнем уравнения

$$\det [(k_B T_f)^2 \delta_{\alpha\beta} - W_{\alpha\beta}] = 0 \quad (28)$$

и равно

$$(k_B T_f)^2 = \frac{1}{2} \{W_{AA} - W_{BB} + [(W_{AA} - W_{BB})^2 + 4W_{AB}W_{BA}]^{1/2}\} \quad (29)$$

(как будет видно ниже, температура (29) является критической температурой перехода из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла в приближении молекулярного поля).

Временно пренебрежем возможностью появления других типов хаотических магнитных структур и рассмотрим границу фазового перехода 1-го рода между ферромагнитным и антиферромагнитным состояниями. Свободная энергия системы при некотором фиксированном случайном расположении магнитных атомов и в нулевом внешнем поле представляется с помощью случайных молекулярных полей как [14]:

$$F = \sum_n p_\alpha(n) \left[-\frac{1}{2} h_\alpha(n) b_{S_\alpha} \left(\frac{h_\alpha(n)}{k_B T} \right) - k_B T \ln \left(\frac{\text{sh} \left(\frac{2S_\alpha - 1}{2k_B T} h_\alpha(n) \right)}{\text{sh} \left(\frac{1}{2k_B T} h_\alpha(n) \right)} \right) \right] = \\ = - \sum_n p_\alpha(n) \left\{ k_B T \ln (2S_\alpha + 1) + \frac{1}{8} \gamma_\alpha \left(\frac{x_\alpha}{k_B T} \right)^3 |h_\alpha(n)|^4 + \dots \right\} \quad (30)$$

Для случая хаотических коллинеарных структур получим после усреднения с помощью (6)

$$\bar{F}/N = -k_B T \sum_\alpha c_\alpha \ln (2S_\alpha + 1) - \frac{1}{8} \sum_\alpha c_\alpha \gamma_\alpha \left(\frac{x_\alpha}{k_B T_{CN}} \right)^3 \times \\ \times \{ 3 [D_\alpha^{F, AF}(T)]^2 + 6 D_\alpha^{F, AF}(T) [\overline{h_{\alpha 1}^{Z, X}(T)}]^2 - [\overline{h_{\alpha 1}^{Z, X}(T)}]^4 + \dots = \\ = \text{const} - \Lambda^{F, AF}(c) \left(1 - \frac{T}{T_{CN}} \right)^2 + \dots \quad (31)$$

где

$$\Lambda^{F, AF}(c) = \frac{K_{F, AF}^4(c)}{8 [k_B T_{CN}(c)]^3} \sum_\alpha c_\alpha \gamma_\alpha x_\alpha^3 \times \\ \times \{ 3 [\psi_\alpha^{F, AF}(c)]^2 + 6 \psi_\alpha^{F, AF}(c) [\varphi_\alpha^{F, AF}(c)]^2 - [\varphi_\alpha^{F, AF}(c)]^4 \} \quad (32)$$

Нетрудно убедиться, что при $S_A = S_B$ и $I_{AA} = |I_{BB}|$ на линии концентраций $c = c^*$ выполняются следующие соотношения:

$$[\varphi_{A, B}^{F, AF}(c^*)]^2 = [\varphi_{B, A}^{F, AF}(c^*)]^2, \quad \psi_{A, B}^{F, AF}(c^*) = \psi_{B, A}^{F, AF}(c^*). \quad (33)$$

Отсюда следует, что $\overline{F_F(c^*)} = \overline{F_{AF}(c^*)}$, и поэтому линия $c = c^*$ является линией фазового перехода 1-го рода по концентрации.

При отсутствии вышеуказанной симметрии спинов и обменных взаимодействий граница ферромагнитных и антиферромагнитных состояний при высоких температурах будет определяться условием

$$\Lambda^F(c) \left[1 - \frac{T}{T_C(c)} \right]^2 = \Lambda^{AF}(c) \left[1 - \frac{T}{T_N(c)} \right]^2, \quad (34)$$

где теперь $T_{c,N}(c)$ следует рассматривать как соответствующие решения (19) и (20) во всем концентрационном интервале $0 < c < 1$.

4. КОМПЛАНАРНАЯ СКОШЕННАЯ СТРУКТУРА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Согласно (10), компланарная скошенная структура (CS1) может быть охарактеризована следующими параметрами порядка: $\bar{h}_{\alpha 1}^X$, $\bar{h}_{\alpha 1}$, D_{α}^X , D_{α} и $R_{\alpha 1}$ ($\alpha = A, B$). причем очевидно, что справедливы соотношения симметрии $\bar{h}_{\alpha 1} = -\bar{h}_{\alpha 2}$, $\bar{h}_{\alpha 1} = \bar{h}_{\alpha}$ и $R_{\alpha 1} = -R_{\alpha}$.

Самосогласованные уравнения для параметров порядка имеют вид:

$$\bar{h}_{\alpha 1}^X = z \sum_{\beta} I_{\alpha\beta} c_{\beta}^2 \frac{\bar{h}_{\beta 2}^X}{h_{\beta 2}} b_{\beta\beta} \left(\frac{h_{\beta 2}}{k_B T} \right), \quad (\lambda = X, Z) \quad (35a)$$

$$D_{\alpha}^X = z \sum_{\beta} I_{\alpha\beta} c_{\beta}^2 \left[\frac{\bar{h}_{\beta 2}^X}{h_{\beta 2}} b_{\beta\beta} \left(\frac{h_{\beta 2}}{k_B T} \right) \right]^2 =$$

$$= z \sum_{\beta\gamma} I_{\alpha\beta} I_{\alpha\gamma} c_{\beta} c_{\gamma} \left[\frac{\bar{h}_{\beta 2}^X}{h_{\beta 2}} b_{\beta\beta} \left(\frac{h_{\beta 2}}{k_B T} \right) \right] \left[\frac{\bar{h}_{\gamma 2}^X}{h_{\gamma 2}} b_{\gamma\gamma} \left(\frac{h_{\gamma 2}}{k_B T} \right) \right], \quad (35b)$$

$$R_{\alpha 1} = z \sum_{\beta} I_{\alpha\beta} c_{\beta}^2 \frac{\bar{h}_{\beta 2}^X \bar{h}_{\beta 2}}{h_{\beta 2}^2} b_{\beta\beta}^2 \left(\frac{h_{\beta 2}}{k_B T} \right) =$$

$$= z \sum_{\beta\gamma} I_{\alpha\beta} I_{\alpha\gamma} c_{\beta} c_{\gamma} \left[\frac{\bar{h}_{\beta 2}^X}{h_{\beta 2}} b_{\beta\beta} \left(\frac{h_{\beta 2}}{k_B T} \right) \right] \left[\frac{\bar{h}_{\gamma 2}^X}{h_{\gamma 2}} b_{\gamma\gamma} \left(\frac{h_{\gamma 2}}{k_B T} \right) \right]. \quad (35b)$$

При переходе из скошенной структуры в парамагнитное состояние должны исчезать параметры $\bar{h}_{\alpha 1}^X$, D_{α}^X и $R_{\alpha 1}$. Используя (13), можно убедиться из (35б) и (35в), что D_{α}^X и $R_{\alpha 1}$ в соответствующих линейризованных уравнениях выражаются через $\{\bar{h}_{\alpha 1}^X\}$. Поэтому переход в парамагнитное состояние определяется условием одновременного исчезновения $\bar{h}_{\alpha 1}^X$ и $\bar{h}_{\alpha 1}$. Линейризуя (35а) по $\bar{h}_{\alpha 1}^X$ и $\bar{h}_{\alpha 1}$ и совместно решая полученные уравнения, находим, что переход из компланарной скошенной структуры в парамагнитное состояние возможен только в одной точке c^* , T^* , определяемой пересечением линий T_C и T_N (см. формулу (17)).

Что касается границы перехода между коллинеарным ферромагнитным состоянием и скошенной структурой, то ее можно определить из условия, что на этой границе обращаются в нуль $\bar{h}_{\alpha 1}^X$, D_{α}^X и $R_{\alpha 1}$. Однако параметры порядка $\bar{h}_{\alpha 1}$ и D_{α} не исчезают, а только претерпевают излом, причем можно считать, что при подходе к границе перехода со стороны коллинеарной ферромагнитной фазы значения $\bar{h}_{\alpha 1}$ и D_{α} в случае достаточно высоких температур даются формулами (20). Это

позволяет рассмотреть границу перехода в той области фазовой диаграммы, где зависимость $h_{\alpha 1}^x$ от температуры удовлетворительно описывается законом $(1 - T/T_C)^{1/2}$. Тогда учитывая в (35а) и (35б) два первых члена разложения функции Бриллюэна, представляя $h_{\alpha 1}$ и D_{α} в виде (20) и линеаризуя уравнения (35а) и (35б) относительно переменных $h_{\alpha 1}$ и $X_{\alpha 1} = R_{\alpha 1}/K_F \Phi_{\alpha 1}$, получим систему линейных однородных уравнений для определения температуры перехода $T_{CS1} = T$:

$$\begin{cases}
 (k_L \bar{T})^3 h_{\alpha 1}^x - (k_B \bar{T})^2 \sum_n V_{\alpha \beta} h_{\beta 1}^x - \left(1 - \frac{\bar{T}}{T_C}\right) \sum_{\beta} L_{\alpha \beta} h_{\beta 1}^x - \\
 - \left(1 - \frac{\bar{T}}{T_C}\right)^{1/2} \sum_{\beta} M_{\alpha \beta} X_{\beta 1} = 0; \\
 (k_L \bar{T})^4 K_F \Phi_{\alpha 1} X_{\alpha 1} + (k_B \bar{T})^2 \sum_{\beta} S_{\alpha \beta} X_{\beta 1} + \left(1 - \frac{\bar{T}}{T_C}\right) \sum_{\beta} P_{\alpha \beta} X_{\beta 1} + \\
 + \left(1 - \frac{\bar{T}}{T_C}\right)^{1/2} (k_B \bar{T})^2 \sum_{\beta} T_{\alpha \beta} h_{\beta 1}^x = 0,
 \end{cases} \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned}
 L_{\alpha \beta} &= \frac{1}{2} V_{\alpha \beta} \gamma_{\beta} \chi_{\beta}^2 K_F^2 [\Psi_{\beta 1} + (\Phi_{\beta 1})^2]; \\
 M_{\alpha \beta} &= V_{\alpha \beta} \gamma_{\beta} \chi_{\beta}^2 K_F^2 (\Phi_{\beta 1})^2, \quad S_{\alpha \beta} = W_{\alpha \beta} K_F \Phi_{\beta 1}; \\
 P_{\alpha \beta} &= -3W_{\alpha \beta} \gamma_{\beta} \chi_{\beta}^2 K_F^2 [\Psi_{\beta 1} + (\Phi_{\beta 1})^2] \Phi_{\beta 1} + z^{-1} \sum_{\gamma} V_{\alpha \beta} V_{\alpha \gamma} \gamma_{\beta} \chi_{\beta}^2 K_F^2 \Phi_{\gamma 1} (\Phi_{\beta 1})^2_{\beta}; \\
 T_{\alpha \beta} &= W_{\alpha \beta} K_F \Phi_{\beta 1} - z^{-1} V_{\alpha \beta} \sum_{\gamma} V_{\alpha \gamma} K_F \Phi_{\gamma 1}.
 \end{aligned} \quad (37)$$

Легко видеть, что в отсутствие связи поперечных молекулярных полей $h_{\alpha 1}^x$ с продольными $h_{\alpha 1}^z$, переход определялся бы двумя первыми членами в первом уравнении системы (36), то есть совпадал бы с положением точек Нееля при $c < c^*$. Очевидно, что учет связи поперечных и продольных молекулярных полей будет сдвигать искомую температуру перехода по сравнению с температурой $T_N(c)$.

Аналогичным образом можно получить систему уравнений для определения температуры перехода между коллинеарным антиферромагнитным состоянием и компланарной скошенной структурой в области справедливости закона $(1 - T/T_N)^{1/2}$ для параметров антиферромагнитного состояния.

Наконец, укажем, что усредненная свободная энергия системы в скошенном компланарном состоянии F_{CS1} может быть получена из (30), если учесть, что $h_{\alpha}(n) = \{[h_{\alpha}^x(n)]^2 + [h_{\alpha}^z(n)]^2\}^{1/2}$. Наиболее простой вид F_{CS1} принимает на линии концентраций $c = c^*$ в симметричном случае $S_A = S_B$ и $I_{AA} = |I_{BB}|$. Тогда, аналогично процедуре вычисления коэффициентов перед $(1 - T/T_{C,N})^{1/2}$ в $h_{\alpha}^{x,z}$ и перед $(1 - T/T_{C,N})$ в $D_{\alpha}^{x,z}$ разложения (20), мы можем вычислить соответствующие величины, входящие в F_{CS1} , и представить ее в форме, подобной (31) и (32). Это поз-

волит сравнить при высоких температурах свободные энергии скошенного состояния $F_{CS1}(c^*)$ и коллинеарных ферро и антиферромагнитных состояний $F_{F, AF}$, чтобы сделать вывод о том, какие величины обменной связи между спинами разноименных атомов благоприятствуют возникновению скошенной структуры. Мы отложим численное сопоставление свободных энергий до момента построения типичных фазовых диаграмм исследуемой системы.

5. СУЩЕСТВУЮТ ЛИ ПРЯМЫЕ ПЕРЕХОДЫ ИЗ ПАРАМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ В СОСТОЯНИЯ СПИНОВОГО СТЕКЛА, АСПЕРОМАГНЕТИЗМА И АНТИАСПЕРОМАГНЕТИЗМА?

Рассмотрим теперь возможность прямого перехода из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла. С помощью хаотических молекулярных полей состояние спинового стекла описывается как $\overline{h}_\alpha(n) = 0$ и $D_\alpha = D'_\alpha(n) = 0$ ($\lambda = X, Y, Z$). Учитывая, что $\overline{S'_\alpha(n)} = 0$, получим для произвольных температур с помощью (2) и (3)

$$D_\alpha = z \sum_j I_{\alpha\beta}^2 \left[\frac{k_{\alpha\beta}^2}{h_{\beta\beta}} b_{\beta\beta} \left(\frac{h_{\beta\beta}}{k_B T} \right) \right]. \quad (38)$$

Линеаризация (38) относительно D_α дает уравнение (28) с критической температурой перехода (29).

Чтобы прямой переход в состояние спинового стекла имел место, необходимо выполнение условий как $T_f(c) > T_c(c)$, так и $T_f(c) > T_N(c)$ в конечном интервале концентраций. Вместо этих условий мы будем рассматривать условие $T_f(c^*) > T^*$ как заведомо достаточный (с точки зрения теории молекулярного поля) критерий появления спинового стекла. Это связано с тем, что появление спинового стекла следует ожидать в той области концентраций, где энергии взаимодействия внутри системы спинов S_A и S_B приближенно равны друг другу (то есть при высоких температурах приближенно $V_{AA} + V_{BB} \approx 0$ и $T_c \approx T_N \approx T^*$). Тогда условие $[k_B T_f(c^*)]^2 > (k_B T^*)^2$ преобразуется к виду

$$\left(\frac{I_{BB}}{I_{AA}} \right)^2 [\rho^2 - (2 - z^2)\rho - 1] > - \frac{|I_{BB}|}{I_{AA}} [\rho - (z - 1)] [(z - 1)\rho - 1], \quad (39)$$

где $\rho = \kappa_B |I_{BB}| / \kappa_A I_{AA}$.

Анализируя (39), мы приходим к выводу, что при $(z - 1) > \rho > (z - 1)^{-1}$ не существует прямого перехода в состояние спинового стекла ни при каких значениях отношения I_{AB}/I_{AA} . В интервалах значений $\frac{1}{2} [z^2 - 2 + z(z^2 - 4)^{1/2}] < \rho < z - 1$ и $(z - 1)^{-1} > \rho > \frac{1}{2} [z^2 - 2 - z(z^2 - 4)^{1/2}]$ необходимы дополнительные исследования, чтобы определить, существует ли нет такой переход в зависимости от величин отношений I_{AB}/I_{AA} и $|I_{BB}|/I_{AA}$. Наконец, при $\rho = \frac{1}{2} [z^2 - 2 + z(z^2 - 4)^{1/2}]$ и переход в состояние спинового стекла появляется при любых значениях величины I_{AB}/I_{AA} .

Таким образом, спиноое стекло в исследуемой системе с объемно-центрированными и простыми кубическими решетками при высоких температурах может появиться лишь при некоторых крайних значениях параметров $\kappa_B |I_{BB}| / \kappa_A I_{AA} > z - 1$ или $< (z - 1)^{-1}$. Однако очевидно, что в случае таких крайних отношений параметров приближение молекулярного поля начинает давать ненадежные результаты, так как замена одно-

го спина S_A на S_B приводит к сильным флуктуациям внутреннего поля. Это требует рассмотрения такого случая в рамках более точных теорий самосогласованных полей, например, в приближении постоянной связи. Таким образом, появление спинового стекла при высоких температурах является маловероятным, так как оно появляется лишь в той области параметров, где используемый метод рассмотрения является не очень надежным. Это радикально отличает рассматриваемую систему от закаленного магнетика с хаотическими обменными связями разных знаков между ближайшими соседями, где приближение молекулярного поля в области промежуточных концентраций хаотических связей указывает на существование прямого перехода в состояние спинового стекла без каких-либо дополнительных условий на параметры обмена [15].

Наконец, рассмотрим возможность прямого перехода в асперомагнитное состояние из парамагнитного. Согласно (11), на границе перехода должны одновременно исчезать параметры $\bar{h}_{\alpha 1} - \bar{h}_{\alpha 2}$, D_{α} и $D_{\alpha}^x - D_{\alpha}^i$. Дисперсия D_{α}^z линейно связана с $(\bar{h}_{\alpha 1}^x)^2$ при высоких температурах, а линейные уравнения для $\bar{h}_{\alpha 1}$ и D_{α}^x дадут

$$\begin{aligned} k_B T_{sp} \bar{h}_{\alpha 1} - \sum_n V_{\alpha n} \bar{h}_{n 1} &= 0, \\ (k_B T_{sp})^2 D_{\alpha}^x - \sum_{\beta} W_{\alpha \beta} D_{\beta}^x &= 0. \end{aligned} \quad (40)$$

Сравнивая эту систему уравнений с (21) и (28), видим, что переход из асперомагнитного состояния в парамагнитное возможен лишь в точке пересечения линий T_f и T_C , то есть при $T_f(c) = T_C(c)$. Аналогично, прямой переход в антиасперомагнитное состояние возможен лишь в точке пересечения линий T_f и T_N . Следовательно, если линия температур «замораживания» $T_f(c)$ нигде не проходит выше $T_C(c)$ или $T_N(c)$, то асперомагнитное и антиасперомагнитное состояния нигде не сосуществуют с парамагнитным состоянием.

В заключение укажем, что результаты относительно температур перехода из парамагнитного состояния можно бы получить непосредственным усреднением первых членов разложения молекулярного поля (3), если принять какую-то схему аппроксимаций высших моментов молекулярных полей. Однако построение фазовой диаграммы в целом требует получить представление о поведении системы при $T=0$, что будет сделано в последующей работе и для чего обязательно придется использовать функции распределения молекулярных полей, полученные в разд. 2.

Институт физики металлов
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
27 октября 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wissel Ch. A model for the phase diagram $\text{Fe}(\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x})_3$ showing a quadruple point. - Phys. stat. sol. (b), 1972, 51, p. 669—680.
2. Wegner F. On the magnetic phase diagram of $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ wolframite. — Solid State Comm., 1973, 12, p. 785—787.
3. Fishman S., Aharony A. Phase diagrams and multicritical points in randomly mixed magnets. II: Ferromagnet-antiferromagnet alloys. - Phys. Rev. B, 1979, 19, p. 3776—3787.
4. Edwards S. F., Anderson P. W. Theory of spin glasses — J. Phys. F. Metal Phys., 1975, 5, p. 965—974.
5. Coey J. M. D. Amorphous magnetic order. - J. Appl. Phys., 1978, 49, p. 1646—1652.

6. Медведев М. В. Два типа неупорядоченных ферромагнитных состояний в гаузенберговском магнетике со случайными обменными связями. - ФТТ, 1979, 21, с. 3356—3364.
7. Medvedev M. V., Goryainova S. M. Asperomagnetism and short range magnetic order in a Heisenberg magnet with random exchange bonds of different signs. — Phys. stat. sol. (b), 1980, 98, p. 143—154.
8. Pytte E., Rudnick J. Scaling, equation of state and the instability of the spin—glass state. — Phys. Rev. B, 1979, 19, p. 3603—3621.
9. Violet C. E., Borg R. J. Magnetic ordering in dilute solid solutions of iron in gold. I. — Phys. Rev., 1966, 149, p. 540—551.
10. Canella V., Mydosh J. Magnetic ordering in gold—iron alloys. Phys. Rev. B, 1972, 6, p. 4220—4237.
11. Murani A. P., Heidemann A. Neutron-scattering measurement of the Edwards—Anderson order parameter for a Cu—Mn spin-glass alloy. — Phys. Rev. Letters, 1978, 41, p. 1402—1406.
12. Браут Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967, 288 с.
13. Гинзбург С. Л. Статистические свойства сильно неупорядоченных магнетиков. - ЖЭТФ, 1978, 74, с. 236—250.
14. Usadel K. D., Sommers H. — J. On the mean field theory of spin glasses. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1978, 11, p. 4045—4053.
15. Medvedev M. V. Phase diagrams of an Ising magnet with random exchange bonds. — Phys. stat. sol. (b), 1978, 86, p. 109—118.
-

УДК 669.293'71:548.313.3:537.312.62

О СВЯЗИ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ, АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И СВЕРХПРОВОДИМОСТИ СОЕДИНЕНИЯ Nb_3Al

*В. С. Беловол, А. А. Блинкин, В. Н. Головин,
С. Д. Лавриненко, В. А. Финкель*

Развита модифицированная методика изучения атомного упорядочения в сверхпроводниках со структурой $A15$, основанная на измерениях интенсивности рентгеновских интерференций от кристаллографических плоскостей (hkl) , для которых $h^2 + k^2 + l^2 = 8(2n+1)$ или $2(4n+1)$, где n — целое число. Экспериментально изучено изменение параметров Брэгга—Вильямса S_A и S_B и критической температуры T_c для сплавов $Nb-Al$, содержащих 22,3; 24,7 и 26,3 ат. % Al , в процессе длительных отжигов при $750^\circ C$. Построена общая схема изменения S_A , a и T_c соединений со структурой $A15$ при одновременном протекании процессов конфигурационного упорядочения и концентрационного разупорядочения.

Хорошо известно, что максимальные значения критических параметров сверхпроводящих интерметаллических соединений со структурой $\beta-W$ (или $A15$) могут быть реализованы, когда соединение имеет стехиометрический состав A_3B и высокую степень атомного упорядочения [1]. Под высокой степенью упорядочения понимается вероятность занятия атомами сорта A c -позиций, атомами сорта B — a -позиций кристаллической решетки типа $A15$ (пр. группа $O_h^3 - Pm\bar{3}n$), приближающаяся к единице. Согласно существующим представлениям о природе высоких параметров сверхпроводимости соединений со структурой $\beta-W$, основывающимся на предположении об особой роли цепочек атомов переходных металлов [2], нарушение целостности цепочек $A-A-A...$ в результате концентрационного или конфигурационного разупорядочения уменьшает константу электрон-фононной связи λ и почти не влияет на величину кулоновского псевдопотенциала μ^* в известном уравнении Макмиллана для критической температуры T_c

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1 - 0.4(1 - \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 - 0.62\lambda)} \right] \quad (1)$$

где Θ_D — дебаевская температура. Зависимость T_c от параметра порядка S оказывается очень сильной [3].

Эффективным способом повышения степени атомного упорядочения является длительный отжиг соединений данного типа при $\sim 600-800^\circ C$. Казалось бы, путем упорядочивающего отжига можно повысить T_c любого сверхпроводящего соединения со структурой $A15$. Однако характерная особенность диаграмм равновесия большинства систем, в которых образуются высокотемпературные сверхпроводники со структурой $A15$ (Nb_3Ge , Nb_3Ga , Nb_3Al и др.) заключается в том, что соединения стехиометрического состава A_3B устойчивы лишь при весьма высоких температурах ($\sim 1500-2000^\circ C$), при понижении же температуры равновесное содержание компонента B в них резко уменьшается. Закалка же соединений состава A_3B приводит к заметному конфигурационному разупорядочению.

При длительном «низкотемпературном» отжиге закаленных образцов соединений со структурой A15 возможно протекание двух различных процессов — конфигурационного упорядочения, повышающего T_c , и концентрационного разупорядочения (то есть распада стехиометрического соединения состава A_3B на соединение с равновесным содержанием компонента В и фазу, обогащенную этим компонентом), понижающего T_c .

Вопрос об условиях протекания обоих процессов и их роли в формировании свойств сверхпроводников со структурой β -W остается открытым. Поэтому как с научной, так и с прикладной точек зрения существенный интерес представляет изучение процессов конфигурационного упорядочения и концентрационного разупорядочения именно на образцах с максимально неравновесной структурой, ибо только в результате отжига заведомо пересыщенных компонентом В соединений со структурой A15 можно ожидать реализации максимальных параметров сверхпроводимости в результате совместного протекания обоих процессов.

Целью настоящей работы является изучение влияния термообработки при умеренно высоких температурах на кристаллическую структуру и критическую температуру модельного объекта — соединения Nb_3Al со структурой β -W. Использование этого соединения в качестве модельного объекта обусловлено рядом обстоятельств. Прежде всего, Nb_3Al — типичный высокотемпературный сверхпроводник ($T_{c(max)} = 18,9$ К). Далее, в обоих существующих вариантах диаграммы состояния системы Nb—Al: с образованием соединения β - Nb_3Al по перетектической реакции α -Nb + λ (жидкость) $\rightarrow$ β - Nb_3Al при 1960°C [4] и с образованием того же соединения по перетектоидной реакции α -Nb + σ - $Nb_2Al \rightarrow \beta$ - Nb_3Al при 1730°C [5] — состав A_3B реализуется лишь при самых высоких температурах, и при 1000°C равновесное содержание алюминия в фазе не превышает 22 ат.%. При 750°C в соединении Nb_3Al могут идти как процесс выделения Nb_2Al , так и процессы упорядочения $\rightleftharpoons$ разупорядочения [6]. Наконец, именно для Nb_3Al однозначно показано, что механизм процесса разупорядочения в решетке A15 заключается в обмене местами атомов сортов А и В, занимающих при значении параметра порядка $S=1$ соответственно только c - и a -позиции [7].

Программа исследований, проведенных в настоящей работе, включала в себя (кроме измерения критической температуры T_c)¹ изучение следующих структурных характеристик: фазового состава, параметра кристаллической решетки β -фазы, парциальных параметров Брэгга—Вильямса S_A и S_B , характеризующих степень «правильности» занятия атомами обоих сортов соответствующих кристаллографических позиций. Так как изменения параметров порядка были относительно невелики, была существенно модернизирована существующая методика [8] изучения атомного упорядочения в структуре A15. Исследование проводилось на образцах трех составов — ниже стехиометрического (22,3 ат.% Al по данным химанализа), стехиометрического (точнее 24,7 ат.% Al) и выше стехиометрического (26,3 ат.% Al). Отжики проводились при постоянной температуре 750°C и времени до 450 ч.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы сплавов Nb—Al получали металлургическим путем (плавка и быстрое охлаждение слитков в изложнице). Отжиг при 750°C производили в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Для рентгеноструктурного анализа и измерений T_c по индуктивной методике слитки измельчали, размеры частиц порошка составляли 2–5 мкм.

¹ Использовалась индуктивная методика, позволяющая фиксировать T_c с точностью 0,05 К.

Все рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1,5 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для изучения фазового состава на ленте самописца записывали дифракционную картину в диапазоне брэгговских углов $20 \leq 2\theta \leq 165^\circ$. Период кристаллической решетки $\beta\text{-Nb}_3\text{Al}$ определяли по отражению (622) при $2\theta \sim 160^\circ$ путем сканирования по углу дифракции с шагом $0,1^\circ$, ошибка в определении a не превышала $5 \cdot 10^{-5}$ нм.

Как уже отмечалось, для определения парциальных параметров Брэгга—Вильямса S_A и S_B была развита модифицированная методика, суть которой заключается в следующем. Для соединения со структурой $A15$ нестехиометрического состава $A_{3+y}B_{1-y}$, у которого часть атомов сортов А и В (x) находится из-за конфигурационного разупорядочения в «чужих» позициях решетки и которое может быть представлено в виде структурной формулы $(A_{3-x}B_x)[A_{x+y}B_{1-x-y}]$, значения S_A и S_B равны

$$S_A = 1 - \frac{4x}{3(1-y)} \quad (2)$$

$$S_B = 1 - \frac{4(1-x)}{3-y} \quad (3)$$

Структурные факторы F_{hkl} для кристаллографических плоскостей (hkl), а следовательно, и интенсивности рентгеновских интерференций I , зависят от параметров порядка, причем в случае разных плоскостей зависимость $I(S)$ носит существенно различный характер. Для определения параметра порядка используют обычную в структурном анализе процедуру минимизации фактора расходимости между измеренными и расчетными значениями интенсивностей большего числа интерференционных максимумов (см., напр., [9]). Между тем, в случае кристаллографических плоскостей, у которых $\sum h^2 = 8(2n+1)$ или $2(4n+1)$, имеет место сильная зависимость F от S

$$F_{hkl} = 2S(f_A - f_B), \quad (4)$$

где f_A и f_B — факторы рассеяния рентгеновских лучей атомами сортов А и В соответственно.

Развиваемая здесь методика изучения атомного упорядочения основана на использовании интенсивностей дифракционных линий, у которых зависимость $F_{hkl}(S)$ описывается уравнением (4) (или несколько видоизмененными уравнениями в случае нестехиометрического состава фазы [8]), то есть отражений от плоскостей (110), (220), (310), (411) и т. д. С помощью заранее рассчитанных таблиц² зависимости интенсивностей рентгеновских интерференций от x при фиксированном значении концентрационного параметра y

$$I = PLGHF_{hkl}^2 = 4PLGH |S(f_A - f_B)|^2 \quad (5)$$

(PLG — произведение поляризационного P , кинематического L и геометрического G факторов при данном способе съемки; H — фактор повторяемости для семейства плоскостей $\{hkl\}$) получали величины параметра x для каждого отражения. Средневзвешенное значение x_0 и его дисперсию σ_x^2 определяли из обычных соотношений для ряда неравноточных измерений

$$x_{(0)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i} \sum_{i=1}^n w_i x_i, \quad (6)$$

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i} \sum_{i=1}^n w_i (x_i - x_{(0)})^2, \quad (7)$$

причем в качестве весов измерений w_i использовали величины, пропорциональные интенсивностям дифракционных линий при значении параметра Брэгга—Вильямса $S=1$. Для примера в табл. 1 приведены относительные интенсивности дифракционных линий при съемке образца состава $\text{Nb}_{3-0,04}\text{Al}_{1+0,04}$, соответствующие веса измерений и значе-

² Для удобства рассчитывались отношения I_{hkl}/I_{211} ; I_{211} практически не зависит от x .

ния x_1 . Обработка данных по формулам (6), (7) дает $x_{\omega} = 0,167 \pm 0,031$. Так как $y = -0,04$, получаем по формулам (2), (3) $S_A = 0,786 \pm 0,040$, $S_B = 0,828 \pm 0,042$.

Таблица 1
Интенсивности дифракционных линий образца
Nb — 26,3 ат. % Al, отожженного при 750° С, 100 ч

hkl	$\frac{I_{hkl}}{I_{211}}$	x	ω
110	0,495	0,152	75
220	0,075	0,144	11
310	0,093	0,150	11
411+330	0,039	0,215	8
422	0,021	0,180	4
510+431	0,074	0,130	10
530+433	0,049	0,245	11
620	0,027	0,200	5
541	0,068	0,203	13

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты изучения структурных характеристик, температуры начала ($T_{c(n)}$) и середины ($T_{c(c)}$) сверхпроводящего перехода исходных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Структура и свойства сплавов Nb—Al в исходном состоянии

Al, ат. %	Фазовый состав (основная фаза — β -Nb ₃ Al)	S_A	S_B	a , нм	$T_{c(n)}$, К	$T_{c(c)}$, К
22,3	α -Nb	$0,934 \pm 0,028$	$0,806 \pm 0,024$	0,51857	16,75	15,0
24,7	σ -Nb ₂ Al	$0,831 \pm 0,096$	$0,818 \pm 0,096$	0,51840	18,50	18,0
26,3	σ -Nb ₂ Al	$0,963 \pm 0,092$	$1,033 \pm 0,092$	0,51811	18,40	18,15

Присутствие на дифрактограммах образцов сплавов ниобия с 24,7 и 26,3 ат. % Al слабых линий σ -фазы Nb₂Al согласуется с диаграммой состояния системы Nb—Al и означает, что быстрое охлаждение слитков не обеспечивает полной закалки высокотемпературного состояния. (Факт наличия в исходном образце сплава Nb 22,3 ат. % Al следов твердого раствора на основе ниобия требует особого рассмотрения.) Параметр кристаллической решетки Nb_{3+y}Al_{1-y} закономерно уменьшается с ростом содержания алюминия в сплаве. Значения параметров порядка исходных образцов носят отчасти случайный характер, что вместе с отсутствием линейного изменения параметра a в зависимости от концентрации алюминия связано, очевидно, с невозможностью обеспечения полностью идентичных условий приготовления образцов для исследования. Значение критической температуры сплавов со стехиометрическим (24,7 ат. % Al) и более высоким содержанием алюминия существенно превосходит T_c сплава достехиометрического состава.

Основной интерес представляет рассмотрение кинетики изменения фазового состава, степени порядка, параметра кристаллической решетки и критической температуры образцов с различным содержанием алюминия в процессе длительных отжигов при 750° С. Наблюдались следующие закономерности изменения фазового состава образцов. Для образца с содержанием алюминия ниже стехиометрического (22,3 ат. %) интенсивности дифракционных линий α -твердого раствора на основе ниобия

возрастают с увеличением времени отжига при 750°C . Слабые линии α -твердого раствора появлялись также на дифрактограммах образцов, содержащих 24,7 и 26,3 ат. % Al в результате отжига. Для тех же образцов с ростом времени отжига при 750°C наблюдалось некоторое увеличение содержания σ -фазы Nb_3Al .

Характер изменения $T_{c(n)}$, S_A , S_B и $a_{\text{Nb}_3\text{Al}}$ со временем отжига при 750°C иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1. Для образца с содержанием алюминия ниже стехиометрического ($\text{Nb}-22,3$ ат. % Al)

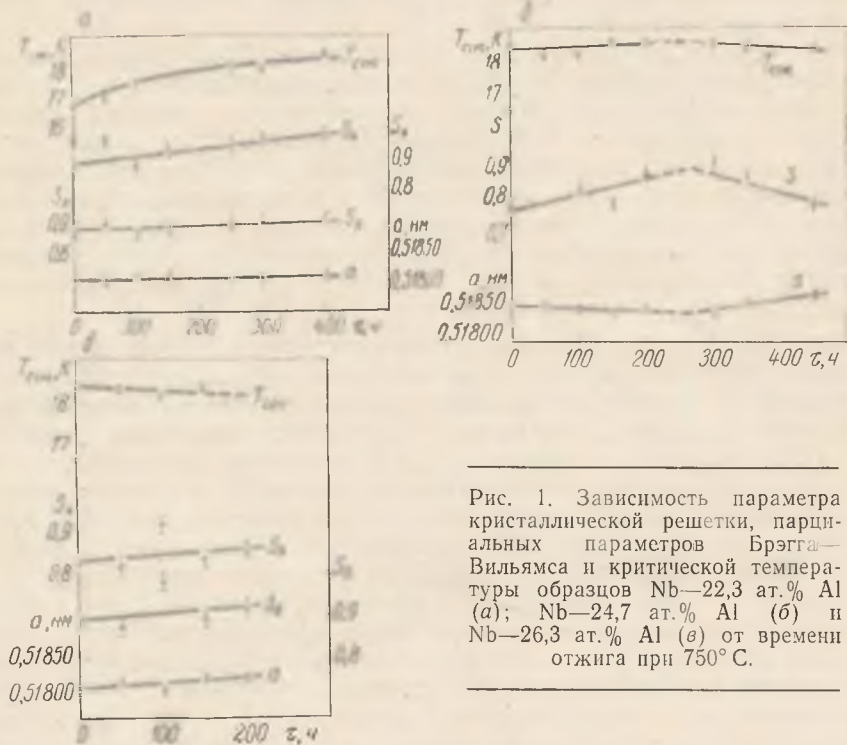


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки, частичных параметров Брэгга—Вильямса и критической температуры образцов $\text{Nb}-22,3$ ат. % Al (а); $\text{Nb}-24,7$ ат. % Al (б) и $\text{Nb}-26,3$ ат. % Al (в) от времени отжига при 750°C .

наблюдается заметный рост $T_{c(n)}$, увеличение степени атомного упорядочения, почти постоянный параметр кристаллической решетки соединения Nb_3Al .

Для образца стехиометрического состава ($\text{Nb}-24,7$ ат. % Al) кинетика изменения критической температуры, параметра порядка ($S_A = S_B = S$) и параметра кристаллической решетки носит сложный характер. При временах отжига, не превышающих 200 ч, характер временных зависимостей для образца с 22,3 ат. % Al. При больших временах отжига (300—450 ч) ход кривых $T_{c(n)}(\tau)$, $S(\tau)$ и $a(\tau)$ меняется: критическая температура заметно убывает, так же как и параметр порядка S ; параметр решетки Nb_3Al растет.

Для образца, содержащего 26,3 ат. % Al, изменения структурных характеристик и критической температуры при отжиге в течение 50—200 ч невелики. Наблюдается некоторая тенденция к уменьшению $T_{c(n)}$ и росту a , а также слабое возрастание параметров порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше результаты изучения кристаллической структуры и сверхпроводимости сплавов системы Nb—Al, подвергнутых длительным отжигам при 750° С, свидетельствуют об одновременном протекании по меньшей мере двух процессов: конфигурационного упорядочения, приводящего к повышению T_c и, по-видимому, уменьшению параметра кристаллической решетки Nb₃Al, и концентрационного разупорядочения, то есть уменьшения содержания алюминия в фазе со структурой A15, приводящего к снижению T_c и росту a . Черты, присущие обоим процессам, в явном виде наблюдаются на кинетических зависимостях, приведенных на рис. 1.

При обсуждении полученных результатов необходимо иметь в виду, что объекты исследования в исходном состоянии (и, очевидно, не только в исходном) находятся в крайне неравновесном состоянии. Об этом свидетельствует наличие в ряде случаев трех фазовых составляющих: β -Nb₃Al, σ -Nb₂Al и α -твердого раствора на основе ниобия. Одновременное присутствие α -, β - и σ -фаз возможно лишь в точке неинвариантного состояния, да и то лишь в соответствии с вариантом диаграммы состояния, предложенным в работе [5]. Присутствие слабых линий ниобия на рентгенограммах сплавов, близких по составу к Nb₃Al, наблюдалось также в работе [10].

Наиболее простая ситуация для рассмотрения взаимосвязи кинетики изменения фазового состава, степени порядка, параметра кристаллической решетки и критической температуры имеет место в сплаве достехиометрического состава. Действительно, количество алюминия в образцах (22,3 ат.%) близко к равновесному [5, 6] и поэтому процесс конфигурационного упорядочения, сопровождаемый ростом T_c и уменьшением параметра решетки Nb₃Al, должен наблюдаться в чистом виде. Рост критической температуры, причем очень значительный — от 16,7 до 18,3 К — действительно имеет место, хотя T_c не достигает максимального для сплавов Nb—Al значения даже при временах отжига ~ 400 ч. Рост T_c хорошо коррелирует с возрастанием параметров порядка, причем основную роль играет рост S_A , характеризующего совершенство строения цепочек атомов ниобия (см. рис. 1а). Ожидаемый эффект уменьшения параметра кристаллической решетки в случае образцов достехиометрического состава практически отсутствовал, в то время как при больших концентрациях алюминия в фазе со структурой A15 корреляция между T_c и a имела место (см. ниже). Это может означать, что слабое само по себе влияние атомного упорядочения на параметр кристаллической решетки имеется лишь при составах, близких к стехиометрическому.

Отжиг при 750° С образцов, имеющих стехиометрический состав (Nb—24,7 ат.% Al), как видно из полученных данных, сопровождается протеканием обоих процессов: конфигурационного упорядочения, преобладающего на ранних стадиях отжига, и концентрационного разупорядочения. Из-за различия в кинетике этих процессов зависимости критической температуры, параметра порядка и параметра кристаллической решетки Nb₃Al от времени носят немонотонный характер (см. рис. 1б). Параметр порядка и T_c , как и в случае сплава достехиометрического состава, хорошо коррелируют; кроме того, параметр a уменьшается при росте S , что свидетельствует о влиянии конфигурационного упорядочения на размеры кристаллической решетки (как уже отмечалось выше, при недостатке атомов Al в кристаллической решетке обнаружить аналогичный эффект не удалось). При больших временах отжига процесс изменения фазового состава (концентрационное разупорядочение фазы

Nb_3Al и выделение σ -фазы Nb_2Al) может оказывать более сильное влияние на критическую температуру, нежели повышение степени порядка в результате обмена местами атомов Nb и Al.

Для сплава застехиометрического состава ($\text{Nb}-26,3 \text{ ат. \% Al}$) при отжиге до 200 ч преобладает процесс концентрационного разупорядочения: T_c уменьшается, параметр решетки растет, незначительный рост параметров порядка в результате конфигурационного упорядочения не может изменить общей направленности изменения этих величин (рис. 1в).

Ситуация, подобная изученной в данной работе, типична для многих систем, в которых образуются высокотемпературные сверхпроводники со структурой A15, и логическим итогом исследования является построение общей схемы поведения параметра Брэгга—Вильямса S_A , параметра кристаллической решетки соединения a и критической температуры T_c в процессе внешнего воздействия (в данном случае — термообработки), характеризующего ростом параметра y и уменьшением x .

Соответствующая трехмерная диаграмма представлена на рис. 2. Для простоты зависимости $T_c(S_A)$, $T_c(a)$, $a(S_A)$ аппроксимировались прямыми линиями. Построены три плоскости: $S_A(x, y)$, $a(x, y)$, $T_c(x, y)$. В плоскости $S_A(x, y)$ проведены прямые равного порядка $S_A = \text{const}$. (В данном случае в соответствии с уравнением (2) зависимость $y(x)$ действительно линейна.) В плоскости $a(x, y)$ проведены прямые равного параметра решетки $a = \text{const}$, в плоскости $T_c(x, y)$ — равного значения T_c .

В соответствии с исходным предположением о протекании процессов концентрационного разупорядочения и конфигурационного упорядочения область рассматривания для соединения $(\text{A}_{3-x}\text{B}_x)[\text{A}_{x+y}\text{B}_{1-x-y}]$, характеризуемого точкой A на плоскости x, y , ограничена линиями $x = \text{const}$ (AB) и $y = \text{const}$ (AF). Возможные процессы концентрационного упорядочения (уменьшение y) и конфигурационного разупорядочения (рост x) здесь

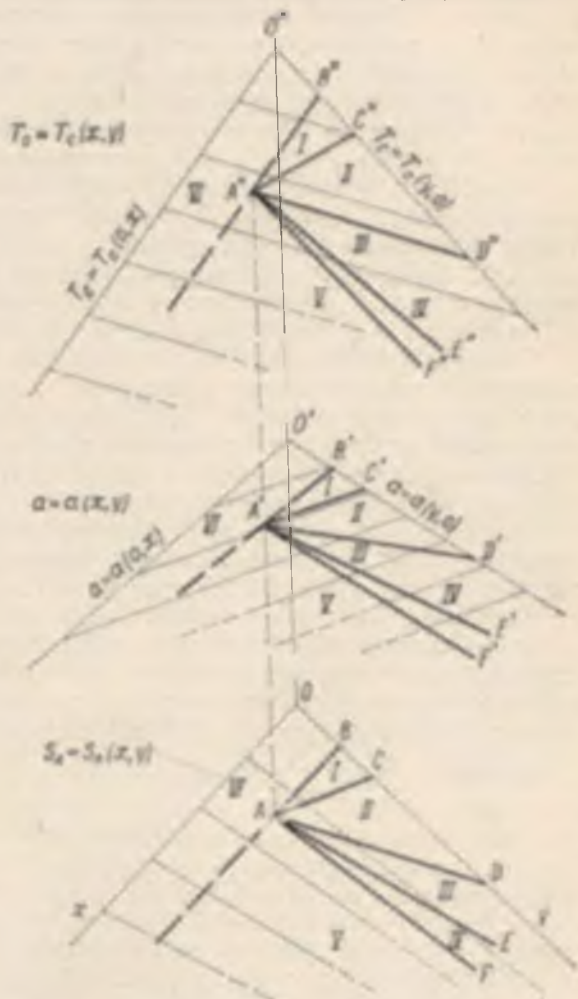


Рис. 2. Зависимость параметров Брэгга—Вильямса S_A , параметра кристаллической решетки a и критической температуры T_c соединений со структурой A15 $(\text{A}_{3-x}\text{B}_x)[\text{A}_{x+y}\text{B}_{1-x-y}]$ от параметров, характеризующих конфигурационное x и концентрационное y упорядочение.

не рассматриваются, ибо протекание первого из них термодинамически невыгодно при данных условиях эксперимента, а второго — маловероятно.

В зависимости от состава фазы со структурой $A15$ и условий воздействия возможно несколько типов поведения S_A , a и T_c , которым соответствуют области I — IV на рис. 2. Область I ограничена линиями $y = \text{const}$ и $a = \text{const}$. Происходит повышение степени порядка, понижение параметра кристаллической решетки и рост критической температуры. Этой области соответствует поведение образца $Nb-22,3 \text{ ат. \% Al}$ (см. рис. 1а). Область II ограничена прямыми $a = \text{const}$ и $T_c = \text{const}$. Происходит рост S_A , a и T_c . В чистом виде эта ситуация в наших экспериментах не реализуется. По-видимому, S_A , a и T_c одновременно растут при отжиге образца $Nb-24,7 \text{ ат. \% Al}$ в течение 200—300 ч (см. рис. 1б). Область III ограничена линиями $T_c = \text{const}$, $S_A = \text{const}$. Растут S_A и a и понижается T_c . Такой тип поведения обнаруживает образец $Nb-26,3 \text{ ат. \% Al}$ (см. рис. 1в). Область IV ограничена прямыми $S_A = \text{const}$, $x = \text{const}$. Здесь понижается S_A , T_c и возрастает a . Эта ситуация соответствует поведению образца $Nb-24,7 \text{ ат. \% Al}$ при отжиге в течение 300—450 ч (см. рис. 1б).

Совершенно очевидно, что оптимальные условия для повышения параметров сверхпроводимости имеют место, когда сверхпроводник при отжиге находится в области I . Допустима, однако, и термообработка, сопровождающаяся ростом параметра кристаллической решетки (область II). Наконец, термообработка в областях III и IV приводит лишь к понижению параметров сверхпроводимости.

Основным итогом настоящей работы следует считать то, что на основании изучения кинетики изменения параметров Брэгга—Вильямса, параметра кристаллической решетки и критической температуры в процессе термообработки сплавов системы $Nb-Al$ при умеренно высоких температурах построена общая схема поведения указанных величин, позволяющая прогнозировать характер изменения критических параметров сверхпроводимости в зависимости от характера изменения структурных параметров различных сверхпроводников с решеткой β -W.

Харьковский физико-технический институт
АН УССР

Поступила в редакцию
29 мая 1979 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moecklecke S., Cox D. E., Sweedler A. R. The effects of composition and order on the superconducting properties of the $A15$ phase of $Nb-Pt$. — *Solid State Comm.*, 1977, **23**, № 10, p. 703—707.
2. Weger M. The electronic band structure of V_3Si and V_3Ga . — *Rev. Mod. Phys.*, 1964, **36**, № 1, p. 175—177.
3. Appel J. Atomic ordering and T_c of narrow-band superconducting alloys. — *Phys. Rev. B*, 1976, **13**, № 7, p. 3203—3207.
4. Lundin C. E., Yamamoto A. S. The equilibrium phase diagram $Nb-Al$. — *Trans. Met. Soc. AIME*, 1966, **236**, № 6, p. 863—868.
5. Свечников В. Н., Пан В. М., Латышева В. И. Диаграмма состояния системы $Nb-Al$. — В кн.: *Металлофизика. Респ. межвед. сб.*, 1968, вып. 22, с. 54—61.
6. Kohr J. G., Eager T. W., Rose R. M. Metallurgical considerations for optimizing the superconducting properties of Nb_3Al . — *Met. Trans.*, 1972, **3**, № 5, p. 1177—1182.
7. Sweedler A. R., Cox D. E. Superconductivity and atomic ordering in neutron-irradiated Nb_3Al . — *Phys. Rev. B*, 1975, **12**, № 1, p. 147—156.
8. Беловол В. С., Финкель В. А. К вопросу об изучении атомного упорядочения в сверхпроводящих соединениях со структурой $A15$. — В кн.: *Вопросы атомной науки и техники. сер.: фундамент. и прикл. сверхпроводимость*, вып. 1(5), Харьков. ФТИ АН УССР, 1977, с. 6—9.
9. Flükiger R., Staudenmann J. — L., Fischer P. The detection of variation on the LRO parameter of V_3Ga by means of X-Rays and neutron diffraction. — *J. Less-Common Metals*, 1976, **50**, № 2, p. 253—257.
10. Hechler K., Volk P. Atomic ordering in superconducting Nb_3Al . — *Zs. Naturforsch.*, 1975, **30a**, № 12, S. 1779—1781.

УДК 669.15.24:539.216.2:538.24

ЗАТУХАНИЕ В ТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИИ

А. И. Польский, В. И. Ризуненко

Экспериментально показано, что затухание в тонких магнитных пленках при высокочастотном перемагничивании нелинейным образом зависит от амплитуды переменного магнитного поля. При малых (ВЧ восприимчивость) и больших (вращение) амплитудах поля оно значительно меньше, чем в полях, соответствующих перемагничиванию пленки смещением доменных границ. Это приводит к появлению в резонансной электромагнитной системе с тонкой магнитной пленкой двух областей колебаний, разделенных «запрещенной» зоной.

Одной из важных задач физики тонких пленок является исследование процессов движения магнитного момента во внешнем магнитном поле. К настоящему времени детально разработаны механизмы квазистатического перемагничивания [1]. Значительное внимание уделяется также изучению механизмов движения магнитного момента при воздействии на пленку высокочастотного гармонического электромагнитного поля. Это прежде всего ферромагнитный резонанс и восприимчивость при малых амплитудах высокочастотного (ВЧ) поля [2, 3]. В этих случаях с хорошим приближением применима однодоменная модель движения магнитного момента. Значительный интерес представляют механизмы движения магнитного момента в ВЧ поле, амплитуда которого может быть сравнима с величиной поля магнитной анизотропии пленки. При этом перемагничивание будет осуществляться не только когерентным вращением магнитного момента, справедливым в рамках однодоменной модели, но и рядом других механизмов, каждый из которых характеризуется определенным затуханием. Ниже приведены результаты исследования зависимости затухания от амплитуды ВЧ магнитного поля.

Рассмотрим возможные процессы перемагничивания пленки при различных амплитудах ВЧ поля H_{ω} , ограничиваясь случаем, когда H_{ω} направлено вдоль оси легкого намагничивания (о.л.н.). При малых амплитудах поля, когда происходит обратимое вращение, затухание мало и может быть учтено в форме, предложенной Ландау—Лифшицем. С ростом амплитуды поля затухание увеличивается и достигает максимального значения при полном раскрытии петли магнитного гистерезиса. В процессе дальнейшего увеличения амплитуды H_{ω} вследствие короткого времени прохождения порога зародышеобразования и малой скорости смещения доменных границ пленка перемагничивается с участием некогерентного вращения магнитного момента. Так как время зародышеобразования конечно [4], то возможно, что перемагничивание пленки при больших амплитудах H_{ω} будет осуществляться когерентным вращением магнитного момента, при котором затухание мало и обычно учитывается в форме Ландау—Лифшица [5]. Однако в реальных пленках затухание при больших амплитудах поля включает в себя также потери на перестройку тонкой магнитной структуры пленки.

Такой характер зависимости затухания от амплитуды поля следует также из результатов измерения обратного времени перемагничивания $1/\tau$ от амплитуды импульсного поля [5]. Действительно, $1/\tau$ есть по су-

шеству частота релаксации, которая обратно пропорциональна затуханию. Начиная с полей, соответствующих процессу перемагничивания пленки смещением доменных границ, частота релаксации увеличивается, то есть затухание уменьшается. С ростом H_ω от 0 до поля перемагничивания пленки смещением доменных границ затухание растет. Следовательно, можно считать, что зависимость затухания от амплитуды ВЧ магнитного поля имеет максимум при перемагничивании пленки смещением доменных границ.

Экспериментальную зависимость затухания от амплитуды ВЧ поля можно получить, исследуя поведение резонансной электромагнитной системы, создающей переменное магнитное поле. В случае сильной связи с тонкопленочным образцом можно использовать методики измерения магнитных параметров, предложенные авторами работ [6—9].

В качестве электромагнитной системы рассмотрим параллельный электрический контур, в катушку индуктивности которого вставлен тонкопленочный образец. Уравнение вынужденных колебаний в контуре с пленкой имеет вид

$$L \frac{di}{dt} + \kappa \frac{dM_L}{dt} + Ri + \frac{1}{C} \int i dt = \frac{1}{\omega C} i_a \sin \omega t, \quad (1)$$

где i — ток в контуре; t — время; L , C и R — соответственно индуктивность, емкость и сопротивление контура; M_L — проекция магнитного момента пленки на ось катушки индуктивности; κ — коэффициент связи контура с пленкой; i_a и ω — амплитуда и частота вынуждающей силы. Переходя от тока i к переменному полю H , создаваемому катушкой ($H = ni$), и вводя обозначения $h = H/H_k$ (H_k — поле магнитной анизотропии пленки); $\tau = \omega t$, $\alpha = R/\omega L$, $\omega^2 = 1/LC$, $m = M_L/H_k$, $k = n\kappa/L$ и $F = (n\omega_0^2/\omega^2 H_k) i_a$, получим:

$$\frac{dh}{d\tau} = \alpha h + \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 \int h d\tau - F \sin \tau - k \frac{dm}{d\tau} \quad (2)$$

или

$$\frac{d^2 h}{d\tau^2} + \alpha \frac{dh}{d\tau} + \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 h = F \cos \tau - k \frac{d^2 m}{d\tau^2}. \quad (3)$$

Рассмотрим влияние вносимого в контур пленкой затухания. Отбросим второй член в правой части уравнения (3) и будем считать, что затухание α при втором члене левой части (3) равно $\alpha_\Sigma = \alpha_h + \alpha(h)$, где α_h — затухание контура; $\alpha(h)$ — затухание, вносимое пленкой, зависимость которого от амплитуды a ВЧ поля имеет вид функции с максимумом. В этом случае решение укороченного уравнения (3) имеет вид

$$a = \frac{F}{\sqrt{x^2 + \alpha_\Sigma^2}}, \quad (4)$$

где $x = 1 - (\omega_0/\omega)^2$ — расстройка. Перепишем уравнение (4) следующим образом:

$$x = \pm \sqrt{\left(\frac{F}{a}\right)^2 - \alpha_\Sigma^2} = \pm \sqrt{Y(a)}. \quad (5)$$

На рис. 1 приведена зависимость квадрата затухания α_Σ^2 от амплитуды a ВЧ поля; здесь же показаны кривая $(F/a)^2$ для $F=0,07$ (чтобы не загромождать рисунок, для $F=0,05$ и $0,1$ кривые опущены) и вычис-

ленные графически функции $Y(a)$. Колебания в системе возможны, когда расстройка x действительна, то есть при $Y(a) \geq 0$. Из этого рисунка видно, что при малых вынуждающих силах F система аналогична системе с постоянным затуханием; с ростом F в системе возможны две области устойчивых колебаний, разделенные «запрещенной» зоной; с дальнейшим увеличением F «запрещенная» зона исчезает, вместо нее появляется «перетяжка» (область с положительным наклоном на кривой 3), характеризующая область неустойчивых колебаний; при больших вы-

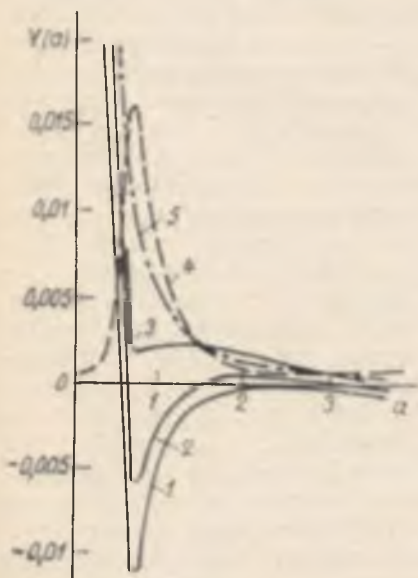


Рис. 1. Зависимость функции $Y(a)$ при амплитудах вынуждающей силы F : 0,05 (1); 0,07 (2); 0,1 (3) и функций a^2 (4); $(Fa)^2$ — (5) от амплитуды колебаний a

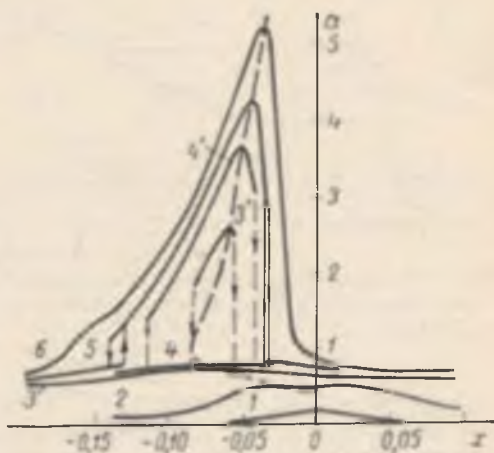


Рис. 2. Зависимость амплитуды колебаний a в контуре с тонкой магнитной пленкой от расстройки x при перематывании вдоль о.л.н.:

1 — $F_{отн\text{ ед}} = 0,005$; 2 — 0,01; 3 — 0,065; 4 — 0,092; 5 — 0,107; 6 — 0,126.

нуждающих силах (не показано на рис. 1) «перетяжка» исчезает, и система подобна системе с постоянным затуханием.

Таким образом, если затухание в контуре меняется в зависимости от амплитуды колебаний, проходя через максимум, то возможны две области устойчивых колебаний, разделенных «запрещенной» зоной.

При экспериментальном исследовании в качестве резонансной системы использовался электрический LC — контур, настроенный на частоту ~ 3 МГц. Пленочные образцы помещались в плоскую катушку, которая обеспечивала максимальный коэффициент связи контура с пленкой. Переменное магнитное поле в катушке создавалось генератором и усилителем. Амплитуда поля регистрировалась съемным витком и измерялась милливольтметром. Экспериментально исследовались пермаллоевые пленки, изготовленные методом термического напыления в вакууме на подогретые стеклянные подложки. Для одной из них состава $82\text{Ni}-18\text{Fe}$, толщиной 0,4 мкм, коэрцитивной силой $H_c = 47,6$ А/м и полем одноосной магнитной анизотропии $H_h = 318,3$ А/м получены результаты, приведенные ниже.

На рис. 2 показаны зависимости амплитуды колебаний $a = H_m/H_b$ (H_m — амплитуда высокочастотного поля) в контуре от расстройки x для различных амплитуд вынуждающей силы F при перематывании

вдоль о.л.н. пленки. При малых вынуждающих силах ($F \leq 0,01$) амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) имеет вид, характерный для линейного контура. Измеренное затухание составляет $\approx 0,025$. В диапазоне изменения $F = 0,01 - 0,054$ добротность контура существенно уменьшается, максимум амплитуды при резонансе незначительно увеличивается и смещается в сторону отрицательных расстройок x (кривая 2). С дальнейшим увеличением вынуждающей силы ($0,054 \leq F \leq 0,095$) экспериментально наблюдается два типа АЧХ. Первый тип характеризуется дальнейшим уменьшением добротности и ограничением максимума амплитуды колебаний (кривые 3 и 4), второй — большей амплитудой колебаний при тех же значениях F . АЧХ второго типа наблюдается в ограниченном диапазоне расстроек x в окрестности максимума резонансной кривой (кривые 3' и 4'). Колебания второго типа возбуждаются в контуре только после какого-либо внешнего воздействия на пленку (постоянное магнитное поле, кратковременное увеличение амплитуды вынуждающей силы и т.д.) и при изменении расстройки скачком переходят в первый тип (3' $\rightarrow$ 3, 4' $\rightarrow$ 4), то есть колебания первого и второго типов

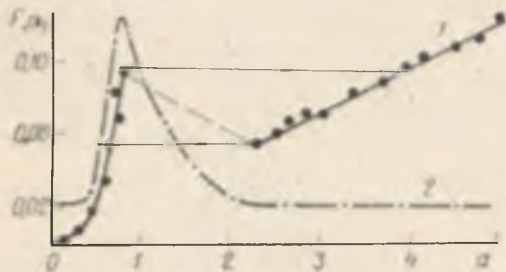


Рис. 3. Зависимость амплитуды вынуждающей силы F (1) и затухания в контуре с пленкой α_Σ (2) от амплитуды колебаний a .

разделены «запрещенной» зоной. При $F > 0,095$ происходит скачкообразное изменение вида АЧХ: исчезает «запрещенная» зона, появляются гистерезисы прохождения на склонах (кривая 5). Дальнейшее увеличение вынуждающей силы снимает гистерезисы прохождения на склонах АЧХ (кривая 6).

Таким образом, из анализа АЧХ следует, что в контуре с тонкой магнитной пленкой возможен переход от колебаний с низкой добротностью к колебаниям с высокой добротностью. О таком переходе было упомянуто в работе [6], в которой представлены результаты исследований действительной и мнимой частей эффективной магнитной проницаемости пленок от амплитуды ВЧ магнитного поля. Однако в [6] АЧХ контура с пленкой не приведены и не отмечается наличия двух областей колебаний, разделенных «запрещенной» зоной и соответствующих одной амплитуде вынуждающей силы.

Теоретический анализ поведения резонансного контура с нелинейным гистерезисным элементом, которым, в частности, может быть тонкая магнитная пленка, проведен в работе [10]. В результате расчета получены АЧХ, подобные приведенным на рис. 2. Однако в [10] не были найдены резонансные кривые, соответствующие кривым 3' и 4' на рис. 2.

Используя соотношение $Y(a) = (F/a)^2 - \alpha_\Sigma^2 = 0$, при известных величинах F (кривая 1 на рис. 3) и a мы построили зависимость затухания α_Σ от амплитуды колебаний a , которая приведена на рис. 3 (кривая 2). Максимум затухания наблюдается при $a \approx 0,75$ и в пять раз больше затухания при $a \rightarrow 0$.

При перемагничивании вдоль оси трудного намагничивания пленки зависимость $a = f(x)$ имеет обычный вид, характерный для нелинейных систем с постоянным затуханием. Наблюдается лишь незначительное уширение АЧХ при тех же амплитудах, что и в предыдущем случае. Затухание в контуре с пленкой увеличивается не более чем в 1,6 раза.

Таким образом, нелинейная зависимость затухания движения магнитного момента тонкой пленки от амплитуды ВЧ магнитного поля, направленного вдоль о.л.п., обусловлена сменой механизмов перемагничивания. Учет нелинейной зависимости затухания колебаний в системе, состоящей из резонансного контура и магнитной пленки, приводит к появлению «запрещенной» зоны колебаний при определенных амплитудах вынуждающей силы. Экспериментальное исследование подтверждает эти особенности. По АЧХ найдена зависимость затухания, вносимого пленкой в контур, от амплитуды ВЧ поля.

Институт физики
им. Л. В. Киренского СО АН СССР

Поступила в редакцию
17 октября 1978 г.;
в окончательном варианте —
13 февраля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тонкие ферромагнитные пленки. Пер. с нем. под ред. Р. В. Телеснича. М.: Мир, 1964, 360 с.
2. Hasty T. E., Boudreaux L. J. Ferromagnetic resonance in thin magnetic films at radio frequencies. — J. Appl. Phys., 1961, 32, p. 1807—1810.
3. Фрумкин А. Л. Теоретическое исследование магнитной проницаемости анизотропных тонких магнитных пленок. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1962, 26, с. 299—303; Фрумкин А. Л. Экспериментальное исследование магнитной проницаемости анизотропных тонких магнитных пленок. — Там же, с. 303—305.
4. Логутко А. Л., Фролов Г. И. и др. Статическое и импульсное намагничивание и перемагничивание тонких пленок. — ФММ, 1966, 22, с. 698—701.
5. Суху Р. Магнитные тонкие пленки. М.: Мир, 1967, 422 с.
6. Поливанов К. М., Фрумкин А. Л. Эффективная проницаемость тонких магнитных пленок в функции амплитуды радиочастотного поля. — ФММ, 1966, 21, с. 367—373.
7. Uchiyama S., Masuda M., Sakaki Y. Measurement of anisotropy dispersion by means of ferromagnetic resonance. — Japan. J. Appl. Phys., 1963, 2, p. 621—628.
8. Лесник А. Г., Левин Г. И. Измерение магнитных характеристик пленок методом резонансного поглощения. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1965, 29, с. 313—320.
9. Хлебоброс Р. Г., Шанцев И. П., Шапиро В. Е. О магнитных измерениях в резонансных системах. — Изв. вузов, Физика, 1971, № 8, с. 87—91.
10. Пискулов Е. А. Исследование колебательных систем с гистерезисными и нелинейными элементами. — Труды МАИ, 1970, вып. 215, ч. 2, с. 42—61.

УДК 538.221.001

ОБ АНОМАЛЬНО ШИРОКОЙ ДОМЕННОЙ ГРАНИЦЕ В МНОГООСНОМ ФЕРРОМАГНЕТИКЕ

В. Д. Бучельников, В. А. Гуревич, В. Г. Шавров

Предложена модель сложной доменной границы между коттоновскими доменами в пластине многоосного ферромагнетика с полным замыканием магнитного потока внутри образца и наличием в этой «доменной границе» фарадеевской магнитной фазы. Модель позволяет дать качественное объяснение существования аномально широких доменных границ между коттоновскими доменами, неоднократно наблюдавшихся экспериментально в плоских образцах кубических магнетиков. Получена теоретическая зависимость ширины d широкой «доменной границы» от величины внешнего упругого напряжения. Из сравнения энергий блоховской доменной границы и предложенной широкой доменной границы следует, что последняя в пластинке кубического ферромагнетика толщиной 50 мкм энергетически более выгодна в отсутствие упругого напряжения при $d \leq 10^{-3}$ см.

Авторы [1, 2] экспериментально наблюдали аномально широкие порядка нескольких микрон 180° доменные границы (д. г.) между коттоновскими доменами в пластинах многоосных ферромагнетиков (коттоновскими будем называть домены, в которых магнитный момент $\mathbf{M}$ лежит в плоскости образца). Штрикман и Трэвес [3] пытались теоретически объяснить структуру таких д. г. Они полагали, что энергия д. г. может быть уменьшена нейтрализацией полей рассеяния на поверхности кристалла при разбении д. г. на сегменты противоположной полярности, разделенные блоховскими линиями. Однако полученная ими оценка ширины д. г. ($\sim 10^{-5}$ см) не соответствует экспериментальным данным [1, 2]. Такую же оценку ширины д. г. получил Янак [4] при более точном учете энергии размагничивания в модели Штрикмана и Трэвеса.

Бастерфильд [5], Власко-Власов, Дедух и Никитенко [6] наблюдали широкие д. г. в пластинах иттрий-железистого граната (ИЖГ), вырезанных в плоскостях (110) и (112). В [6] изучалась также перестройка доменной структуры с широкими д. г. между коттоновскими доменами под влиянием внешних напряжений, при которой из широкой д. г. развивались домены новой фарадеевской фазы (в таких доменах $\mathbf{M}$ имеет ненулевую составляющую на нормаль к плоскости образца). В работах [6, 7] были предложены новые модели д. г. и предприняты попытки объяснения аномальной ширины д. г.

Во всех перечисленных выше работах считалось, что широкая д. г. является блоховской, ширина которой, как известно, $\delta = \sqrt{A/K_1}$ (A — константа неоднородного обмена, K_1 — первая константа анизотропии) [8, 9]. Эта величина, по крайней мере, на порядок меньше наблюдавшейся в эксперименте. Таким образом, до сих пор нет удовлетворительного объяснения существования аномально широкой д. г. в пластинах многоосных ферромагнетиков.

В работе [10] дано качественное объяснение результатов [6] по перестройке доменной структуры в пластинах, вырезанных в плоскостях типа {110} под действием упругого напряжения, однако не затронут вопрос о структуре широких д. г.

В данной работе предложена новая модель д. г., на основании которой получена зависимость ширины д. г. между коттоновскими доменами

d от величины упругих напряжений σ . Предлагается также объяснение возможности существования широкой д. г. в пластинах многоосных ферромагнетиков.

Предлагаемая широкая д. г. между коттоновскими доменами не является блоховской, а представляет собой в основном доменизированную фарадеевскую фазу. Поскольку в рассматриваемых ниже случаях, как правило, $2\pi M_0 \gg |K_1|$ (M_0 — намагниченность насыщения), необходимо обеспечить замыкание магнитного потока фарадеевской фазы в объеме образца. Это достигается путем введения в модель широкой д. г. замыкающих доменов коттоновской фазы. Таким образом, под широкой д. г.

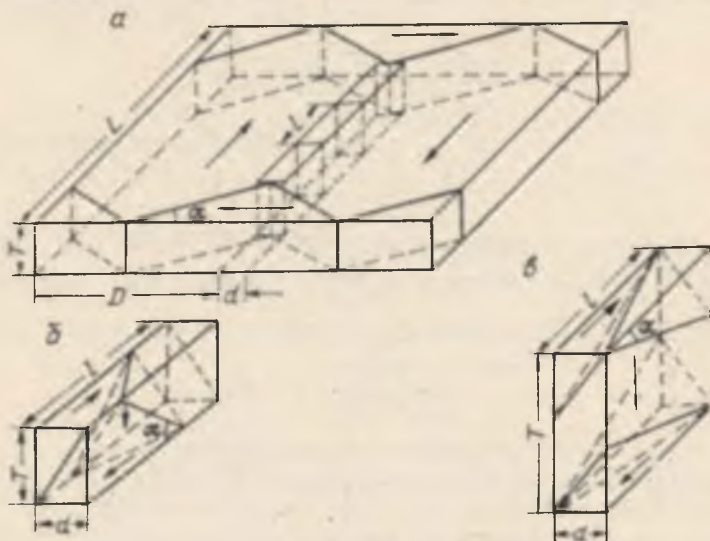


Рис. 1. Доменная структура в пластине кубического ферромагнетика, вырезанной в плоскости (110) или (001) для случая $K_1 < 0$ или $K_1 > 0$:

a — общий вид структуры (замыкающие домены на торцах пластины и их стыковка с широкой «доменной границей» показаны схематически); b , $в$ — элемент широкой «доменной границы» при $l > T$ и $l < T$ соответственно.

мы будем понимать область доменизированной фарадеевской фазы, отделенной от коттоновских доменов не 180° д. г.

Модель широкой д. г. схематически представлена на рис. 1. На рис. 1а схематически изображены замыкающие домены на торцах пластины для случая $K_1 > 0$; полное замыкание при $K_1 < 0$ как показано в работе [6], также возможно (стыковка широкой д. г. с замыкающими доменами для результатов данной работы несущественна). Угол α в замыкающих доменах определяется условием полного замыкания магнитного потока. Приводимые ниже результаты получены для случая $K_1 > 0$, то есть при $\alpha = \pi/4$. По этим же формулам проводятся оценки ширины д. г. и для случая $K_1 < 0$.

Плотность энергии магнетика с рассматриваемой доменной структурой можно представить в виде:

$$E = F_1 + \frac{1}{2L} (F_3 - F_1) (D - d) + (F_2 - F_1) d \frac{L - D - d}{(D - d)L}, \quad l < T; \quad (1a)$$

$$E = F_1 + \frac{1}{2L} (F_3 - F_1) D + \frac{\pi T}{LD} d F_2 + \frac{\gamma_0 (L - D)}{LD} \sqrt{1 + \frac{d^2}{T^2}} - F_m, \quad l > T, \quad (1б)$$

где F_1, F_2, F_3, F_4 — плотности энергий соответственно коттоновских доменов, широкой д. г., замыкающих доменов на торцах образца и размагничивающих полей широкой д. г.; L, D, d, l и T — соответственно ширина пластины, коттоновских доменов, широкой д. г., длина фарадеевского домена и толщина пластины; $n = (L - D)/l$ — число фарадеевских доменов. В выражении (1) пренебрегается поверхностной энергией замыкающих доменов на торцах образца. Учет этой энергии несущественно скажется на окончательных результатах.

Плотность энергии широкой д. г. имеет вид:

$$F_2 = F_1 + (F_4 - F_1) \left(1 - \frac{2}{3} \frac{l}{T} \right) + \left(\frac{\gamma_0}{l} + \frac{2\gamma_1}{d} \right) \left(1 - \frac{l}{T} \right) + \frac{2\gamma_1 l}{dT} \sqrt{1 + \frac{2d^2}{T^2}}, \quad l \leq T; \quad (2a)$$

$$F_2 = \frac{1}{3} (F_4 - F_1) + \frac{2\gamma_1}{d} \sqrt{1 + \frac{2d^2}{T^2}} - \frac{\gamma_0}{d} \sqrt{1 + \frac{d^2}{T^2}}, \quad l \geq T; \quad (2b)$$

γ_0 и γ_1 — плотность поверхностных энергий 180° и 90° д. г. (при $K_1 < 0$, $\gamma_1 = \frac{\gamma_{110} + \gamma_{100}}{2}$); F_4 — плотность энергии фарадеевских доменов. Минимизируя (1), (2) по D, d, l (или n), получаем:

$$D = \begin{cases} -d + \sqrt{\frac{2L(F_2 - F_1)d}{F_3 - F_1}}, & l \leq T; \\ \sqrt{\frac{2L}{F_3 - F_1} \left[\frac{ndT}{L} F_2 + \gamma_0 \sqrt{1 + \frac{d^2}{T^2}} + \frac{\partial F_M}{\partial D} \right]}, & l \geq T; \end{cases} \quad (3a)$$

$$d = \begin{cases} -\frac{(F_2 - F_1)}{\frac{\partial (F_2 - F_1)}{\partial d}}, & l \leq T; \\ -\frac{LD}{TF_2} \frac{\partial F_M}{\partial n}, & l \geq T; \end{cases} \quad (4a)$$

$$l = \begin{cases} -\frac{(F_2 - F_1)}{\frac{\partial (F_2 - F_1)}{\partial l}}, & l \leq T; \\ -\frac{LD}{TF_2} \frac{\partial F_M}{\partial n}, & l \geq T; \end{cases} \quad (4b)$$

$$\frac{2\gamma_1}{Td} = \sqrt{1 + \frac{2d^2}{T^2}} \left(\frac{2}{3} \frac{F_4 - F_1}{T} + \frac{\gamma_0}{l^2} + \frac{2\gamma_1}{Td} \right), \quad l \leq T; \quad (5a)$$

$$n \frac{\partial}{\partial d} (dF_2) = -\frac{LD}{T} \left[\frac{\partial F_M}{\partial d} + \frac{\gamma_0 (L - D)d}{LDT^2} \left(1 + \frac{d^2}{T^2} \right)^{-1/2} \right], \quad l \geq T. \quad (5b)$$

Уравнения (4a), (5a) имеют решения при $F_4 - F_1 < 0$. В случае $K_1 > 0$ эта разность может быть представлена как в [10] $F_4 - F_1 = F_s - P$. При напряжении $\sigma < 0$ вдоль оси [001] в пластине, вырезанной в плоскости (100), $P = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \sigma$, а $F_s = \frac{9}{4} \cdot \lambda_{100}^2 (c_{11} - c_{12})$. Стало быть уравнения (4a), (5a) имеют решения при $P > F_s$. Фактически такое же условие разрешимости этих уравнений имеет место и в случае $K_1 < 0$.

Уравнения (4b), (5b) могут иметь решения и для $0 \leq P \leq F_s$. Эти решения будут зависеть от точного учета энергии размагничивания. Поскольку F_M вычислить трудно, можно ограничиться случаем, когда F_M не дает существенного вклада в уравнение (4b). Тогда, при $d^2 \ll T^2$, $P < F_s$ из (4b) имеем

$$d \approx \frac{3(\gamma_0 - 2\gamma_1)}{F_4 - F_1} \approx \frac{3\delta F_s}{F_s - P}. \quad (6)$$

где δ — ширина блоховской д. г. Таким образом, в отсутствие упругого напряжения $d \approx 3\delta$, что хорошо согласуется с результатами работы [6]. Учет энергии размагничивания F_M может только увеличить значение d .

Другой параметр широкой д. г. l (или n) определяется величиной энергии размагничивания F_M . В работах [4, 11] показано, что l , по крайней мере, превосходит толщину пластины, то есть $l \gtrsim T$.

Покажем теперь, что предлагаемая модель широкой д. г. с замыканием магнитного потока внутри образца независимо от способа замыкания может быть энергетически выгоднее блоховской д. г., если сравнить поверхностные энергии этих границ. Плотность эффективной поверхностной энергии широкой д. г. при любом способе замыкания магнитного потока и при $l = T$, $d^2 \ll T^2$ будет иметь вид

$$\epsilon_1 = \frac{1}{3} (F_s - P) d + 2\gamma_1 + \epsilon_{M1}, \quad (7)$$

где ϵ_{M1} — энергия размагничивания широкой д. г. Энергию блоховской доменной границы представим как [3]

$$\epsilon_2 = \gamma_0 + \epsilon_{M2}, \quad (8)$$

где $\epsilon_{M2} = \frac{3M_0\delta^2}{T} \ln\left(0,7\frac{T}{\delta}\right)$ — энергия размагничивания 180° блоховской д. г.

Из равенства $\epsilon_1 = \epsilon_2$ следует, что равновесное значение

$$d_1 = 3 \frac{\gamma_0 + 2\gamma_1 + \epsilon_{M2} - \epsilon_{M1}}{F_s - P}. \quad (9)$$

В связи с тем, что угол между д. г. фарадеевского домена и поверхностью образца меньше 90° (из-за требования полного замыкания магнитного потока внутри образца), энергию ϵ_{M1} можно считать малой по сравнению с энергией ϵ_{M2} (то, что энергия размагничивания наклонных д. г. меньше таковой для д. г., нормальных к плоскости образца, показано, в частности, в работе [7]). При $T = 5 \cdot 10^{-3}$ см, $F_s = \frac{9}{2} \cdot \lambda_{111}^2 c_{44} = 27$ эрг/см³ (ИЖГ, $K_1 < 0$, $\lambda_{111} = 2,8 \cdot 10^{-6}$, $c_{44} = 7,64 \cdot 10^{11}$ эрг/см³ [6]), $\delta \approx 10^{-5}$ см, $M_0 = 140$ гс, $\gamma_0 \approx 0,09$ эрг/см², $\gamma_1 \approx 0,04$ эрг/см², $\sigma = 0$ величина $d_1 \sim 10^{-3}$ см. Из (7) — (9) видно, что при $d \lesssim d_1$ широкая д. г. будет энергетически выгоднее блоховской д. г.

Таким образом, энергию д. г. можно уменьшить путем нейтрализации зарядов замыканием магнитного потока внутри пластины. Это приводит, как показано выше, к увеличению ширины д. г. и, как правило, к появлению не 180° доменных соседств.

При наличии внешних напряжений на основании уравнений (4) и (5) можно показать, что величина l будет несущественно уменьшаться с увеличением σ (от $l > T$ до $l < T$; $l \sim T$ при $P \sim F_s$). Ширина же фарадеевской фазы будет неограниченно увеличиваться. Характер зависимости d от σ при $P < F_s$ определяется формулой (6), а при $P > F_s$ в случае $l = T$ формулой

$$d = \frac{T^2(F_1 - F_4)}{\sqrt{144\gamma_1^2 - 2T^2(F_1 - F_4)^2}}. \quad (10)$$

Исследуем зависимость d от σ для магнетиков с $K_1 < 0$ и $K_1 > 0$.

1. $K_1 < 0$. Предположим, что пластинка вырезана в плоскости (110) и напряжения прикладываются вдоль оси [110]. В этом случае выражение для $F_1 - F_4$ имеет следующий вид [9, 10]:

$$F_1 - F_2 \approx \frac{\sigma}{2} P - \frac{\sigma}{2} F_s = 2|\lambda_{111}| \cdot (\sigma - 2|\lambda_{111}|c_{44}), \quad \sigma > 0. \quad (11)$$

Зависимость d от σ для пластинки ИЖГ толщиной $T=50$ мкм представлена кривой 1 на рис. 2.

2. $K_1 > 0$. Пусть пластинка вырезана в плоскости (100), а напряжение приложено вдоль оси [001]. Тогда

$$F_1 - F_2 = P - F_s = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left[|\sigma| - \frac{3}{2} \lambda_{100} (c_{11} - c_{12}) \right], \quad \sigma < 0. \quad (12)$$

Значения констант для кристаллов железа возьмем из [12, 13]: $\gamma_0 \approx 1,8$ эрг/см², $\gamma_1 \approx 0,9$ эрг/см², $\lambda_{100} = 19,5 \cdot 10^{-6}$, $c_{11} - c_{12} \approx 10^{12}$ эрг/см³.

В этом случае зависимость d от σ при $T=50$ мкм представлена кривой 2 на рис. 2.

Из сравнения случаев 1 и 2 вытекает, что в пластинках железа d слабее зависит от σ , чем в пластинках ИЖГ (при одинаковой толщине образца).

В обоих случаях зависимость $d = d(\sigma)$ показывает, что при напряжениях P , меньших энергии магнитострикции F_s , величина d меняется линейно с σ . При напряжениях, близких к критическому (σ_K на рис. 2) начинается резкое возрастание

d , свидетельствующее о том, что фарадеевская фаза становится выгоднее коттоновской и начинается полная перестройка доменной структуры кристалла. Сама перестройка качественно согласуется с экспериментальными данными работы [6].

Для подтверждения же полученной зависимости d от σ и количественной оценки σ_K необходимы новые эксперименты.

Авторы признательны В. К. Власко-Власову, Л. М. Дедуху, Я. А. Моносову и В. И. Никитенко за интерес к работе и обсуждение результатов.

Институт радиотехники
и электроники АН СССР

Поступила в редакцию
16 апреля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Williams H. J., Goerts M. Domain structure of permivar having a rectangular hysteresis loop. — J. Appl. Phys., 1952, 23, p. 316—323.
2. De Blois R. W., Graham C. D. Domain observations on iron whiskers. — J. Appl. Phys., 1958, 29, p. 931—939.
3. Shtrikman S., Treves D. Internal structure of Bloch walls. — J. Appl. Phys., 1960, 31, p. 1475—1485.
4. Janak J. F. Structure and energy of the periodic Bloch walls. — J. Appl. Phys., 1967, 38, p. 1789—1793.
5. Basterfield J. Domain structure and the influence of growth defects in single crystals of yttrium iron garnet. — J. Appl. Phys., 1968, 39, p. 5521—5526.
6. Власко-Власов В. К., Дедух Л. М., Никитенко В. И. Доменная структура монокристаллов иттриевого феррограната. — ЖЭТФ, 1976, 71, с. 2291—2304.
7. Labrune M., Millat J., Kleman M. Internal structure of Bloch walls. — J. Appl. Phys., 1978, 49, с. 2013—2015.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел. — В кн.: Л. Д. Ландау. Собрание трудов, т. 1. М.: Наука, 1969. с. 128—143.

9. Лифшиц Е. М. О магнитном строении железа. — ЖЭТФ, 1945, 15, с. 97—107.
 10. Бучельников В. Д., Гуревич В. А., Моносов Я. А., Шавров В. Г. Влияние внешних напряжений на доменную структуру многоосного ферромагнетика. — ФММ, 1978, 45, с. 1295—1298.
 11. Минаков В. И., Федосов В. Н. Распределение неелевских участков в блоховской стенке конечных размеров. — ФММ, 1978, 45, вып. 3, с. 667—668.
 12. Lilley B. A. Energies and widths of domain boundaries in ferromagnetics. — Phil. Mag., 1950, 41, p. 792—813.
 13. Spracek L. Energie der Blochwände in eisen and nickel. — Ann. Phys., 1960, 5, с. 217—228.
-

УДК 669.292'787:535.33/.34

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА V_4O_7 , V_3O_5 И V_5O_9

В. Г. Мокеров, И. В. Рябинин

Впервые исследованы оптические свойства V_4O_7 , V_5O_9 и тонких слоев V_3O_5 . Предложена интерпретация этих свойств, согласно которой в данных материалах при энергиях фотонов $h\nu > 2,5$ эВ преобладают $2p \rightarrow 3d$ электронные переходы, вблизи $h\nu \approx 2$ эВ — $3d_{\pi} \rightarrow 3d_{\sigma}$ переходы, а при $h\nu < 2$ эВ — $3a_1 \rightarrow 4d_1$ переходы. Установлено, что в V_4O_7 и V_5O_9 изменения электронной структуры при фазовом переходе (ФП) охватывают интервал энергий не менее 1,5 эВ, тогда как в V_3O_5 — лишь 0,1–0,2 эВ. Как и в случае VO_2 и V_2O_3 , эти изменения в фазах V_nO_{2n-1} связываются с возрастанием $3d-2p$ -гибридизации после перехода в металлическое состояние.

Наряду с изучением фазовых переходов (ФП) изолятор—металл в VO_2 и V_2O_3 , проявляется интерес к окислам ванадия со смешанной валентностью (V^{3+} и V^{4+}) с общей формулой V_nO_{2n-1} [1–5], где $n=3, 4, 5, 6, 7, 8$ (фазы Магнели). За исключением V_7O_{13} , в них также наблюдаются ФП со «скачком» электропроводности σ при изменении температуры T . Однако из-за недостатка информации об электронной структуре: ширине зон, энергетических щелей между ними или степени их перекрытия, роли электрон-корреляционного и электрон-фононного взаимодействий — механизмы ФП пока не ясны [2–4]. Необходимую информацию можно получить при исследовании оптических свойств в области собственного поглощения, но, за исключением V_3O_5 [4], эти данные отсутствуют, причем и для V_3O_5 требуется их уточнение.

Образцами для исследования поглощения при энергиях фотонов $h\nu$ выше собственного «края» служили тонкие (толщиной d от 0,06 до 0,6 мкм) моно- и поликристаллические слои V_3O_5 , V_4O_7 и $V_4O_7+V_5O_9$, полученные осаждением из парогазовой смеси ($VOCl_3+CO_2+H_2+Ag$) на подложки из монокристаллического сапфира (гетероэпитаксия) и плавленного кварца соответственно. Контроль стехиометрии и фазового состава осуществлялся с применением комплекса методов: электронной оже-спектроскопии, электронографии и измерений температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$, коэффициентов отражения $R(T)$ и пропускания света $t(T)$, поскольку наличие того или иного окисла (кроме V_7O_{13}), как самостоятельной фазы, может быть выявлено по «скачку» этих величин при температуре ФП T_f (T_f для всех окислов различны). Измерения σ , t и R выполнялись в интервале от 77,8 до 500 К. В используемой здесь методике оже-электронной спектроскопии стехиометрия определялась по отношению амплитуд в оже-электронном спектре V (LMM, 476 эВ) и O (KLL, 512 эВ) с применением калибровочных спектров эталонных образцов, в качестве которых служили массивные объемные монокристаллы VO_2 и V_2O_3 . Относительная погрешность определения стехиометрии не превышала $\pm 0,5\%$. Оже-спектрометр обеспечивал возможность получения глубинных профилей стехиометрии и работал как растровый оже-микроскоп, позволяя регистрировать распределение стехиометрии в плоскости образцов. Пространственное разрешение по глубине составляло 10^{-9} м, а в плоскости — $2 \cdot 10^{-7}$ м.

Из рис. 1а, на котором приведены глубинные профили двух образцов, следует, что за исключением узких областей вблизи поверхности ($\sim 1,5 \times 10^{-8}$ м) и подложки ($2 \cdot 10^{-8}$ м) распределение стехиометрии однородно (неоднородный приповерхностный слой наблюдается и в объемных монокристаллах VO_2 и V_2O_3). Стехиометрия образцов определялась по однородному участку профиля. Оже-спектр одного из слоев представлен на рис. 1б. Из рис. 2, где приведены температурные зависимости электропроводности и оптических свойств для образцов со стехиометрией

$V_3O_{5,00}$ и $V_4O_{7,00}$, следует наличие «скачков» только при 425 и 235 К соответственно, что совпадает со значениями T_t в V_3O_5 [4] и V_4O_7 [3]. В то же время «скачки» $\sigma(T)$, $t(T)$ или $R(T)$ при T_t для ближайших к ним по стехиометрии окислов отсутствуют. Это указывает на отсутствие заметной примеси других фаз V_nO_{2n-1} . В отличие от V_3O_5 и V_4O_7 не удалось получить однофазного V_5O_9 . Из рис. 2 видно, что кроме «скачка» при $T_1=125$ К, соответствующей T_t в V_5O_9 , наблюдается «скачок» при

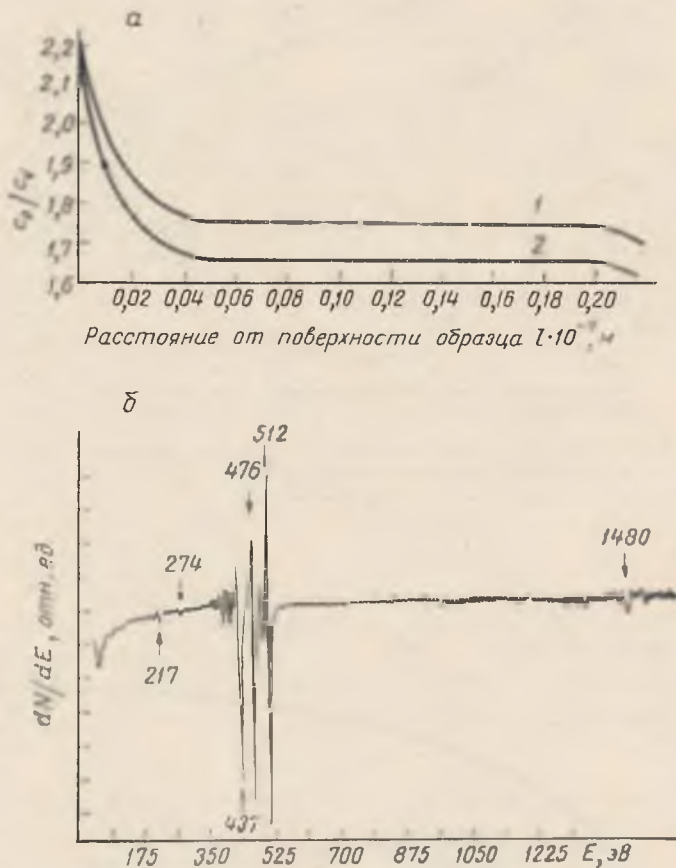


Рис. 1. Электронные оже-спектры исследуемых образцов окислов ванадия:

a — глубинные профили стехиометрического состава V_4O_7 (1) и V_3O_5 (2); *б* — оже-спектр V_4O_7 .

$T_2=235$ К, что свидетельствует о «примешивании» фазы V_4O_7 . Хотя при исследовании этих образцов однозначное определение свойств V_5O_9 затруднительно, тем не менее информация об основных тенденциях изменения электронной структуры при ФП в V_5O_9 может быть получена.

Спектры R и t измерялись при нормальном падении света в интервале $h\nu$ от 0,05 до 3,4 эВ (для длин волн λ от $0,36$ до $25 \cdot 10^{-6}$ м) ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж), однако из-за непрозрачности подложек экспериментальные данные по t были ограничены диапазоном: $h\nu \geq 0,2$ эВ (или $\lambda \leq 6 \cdot 10^{-6}$ м). Спектры $R(\lambda)$ показаны на рис. 3. В случае V_4O_7 и $V_5O_9 + V_4O_7$ они характеризуют объемные свойства, поскольку измерялись на образцах, для которых в данном диапазоне λ выполнялось условие $\alpha d > 1$ (α — коэффициент поглощения), что позволяло пренебречь интер-

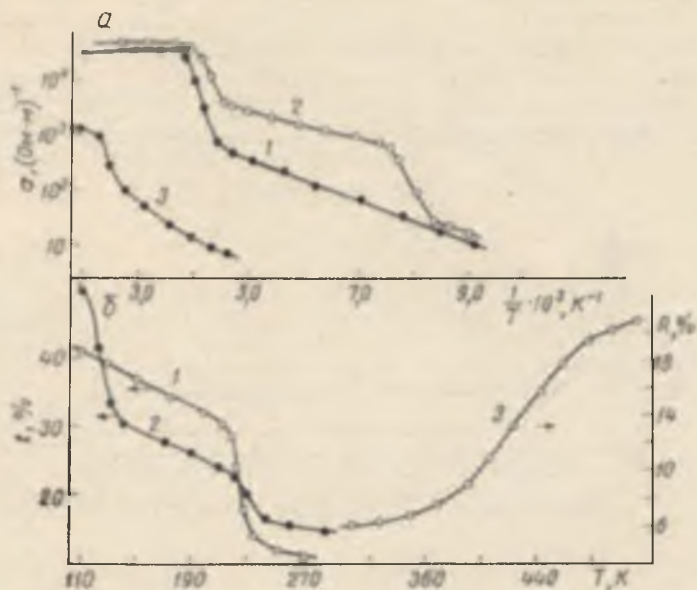


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности и коэффициентов пропускания V_4O_7 , $V_4O_7 + V_5O_9$ и V_3O_5 :
 а) $\sigma(T)$: 1 — V_4O_7 ; 2 — $V_5O_9 + V_4O_7$; 3 — V_3O_5 ; б) $\delta(T)$: 1 — V_4O_7 ; 2 — $V_4O_7 + V_5O_9$; 3 — $R(T)$ для V_3O_5 .

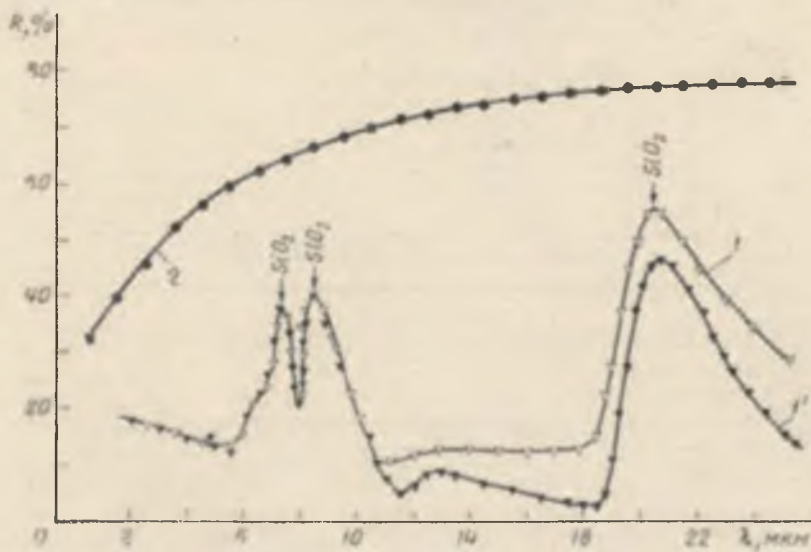


Рис. 3. Спектры отражения $R(\lambda)$ V_3O_5 и V_4O_7 :
 1 — V_4O_5 при 470 К; 3 — V_3O_5 при 300 К; 2 — V_4O_7 при 300 К.

ференционными эффектами. Однако для V_3O_5 при $h\nu < 0,3$ эВ ($\lambda > 4 \times 10^{-6}$ м) условие $ad > 1$ не выполняется, даже если $T > T_t$. В этом случае приближенное выражение для слоя на поглощающей подложке в пренебрежении многократными отражениями в пленке, как известно, имеет вид

$$R \approx R_{12} + 2\sqrt{R_{12} \cdot R_{23}} (1 - R_{12}) \exp(-ad) \cos \frac{4\pi}{\lambda} nd + \\ + (1 - R_{12})^2 R_{23} \exp(-2ad), \quad (1)$$

где $a = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ (κ — показатель поглощения); n — показатель преломления пленки. Из (1) следует, что наряду с отражением R_{12} от границы слой—воздух (вакуум) имеются вклады (2 и 3-й члены) отражения R_{23} от границы слой—подложка. Ввиду этого в $R(\lambda)$ V_3O_5 при $\lambda > 6 \cdot 10^{-6}$ м, как установлено, проявляется колебательный спектр подложки (см. рис. 3). По измеренным спектрам R и t были вычислены спектры n и κ для $h\nu$ (или λ), для которых выполнялось условие сильного поглощения $ad > 1$. При относительной погрешности не более 10% для вычислений n и κ использовались выражения

$$\kappa = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left[\frac{t(1 - R_{31} \cdot R_{23})}{(1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{31})} \right] \quad (2)$$

и

$$R = \frac{(n-1)^2 - \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

Здесь R_{13} — отражение на границе подложка—воздух (вакуум). Необходимый для исследования спектральный диапазон n и κ (при $ad > 1$) достигался в результате использования для каждого окисла набора образцов с толщинами d от $6 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-5}$ м, приготовленных в одинаковых режимах. Затем вычислялись α и оптическая проводимость: $\sigma_{BЧ} = \frac{4\pi\kappa n}{\mu_0 C} = \frac{\alpha n}{\mu_0 C}$, где C — скорость света и μ_0 — магнитная проницаемость.

Спектры $\sigma_{BЧ}$ ($h\nu$) представлены на рис. 4.

Обсуждение результатов начнем со спектров $\sigma_{BЧ}$ в низкотемпературных фазах ($T < T_t$), отметив, что ввиду слабости дисперсии n их форма в данном диапазоне $h\nu$ близка к $\alpha(h\nu)$. Как видно из рис. 4, при $h\nu < 2$ эВ у V_4O_7 наблюдается полоса $\sigma_{BЧ}$ с максимумом 1,35 эВ ($h\nu_{max}$) и для V_3O_5 — две полосы с $h\nu_{max}$ 0,7 эВ и 1,5 эВ. При $h\nu > 2$ эВ у всех образцов проявляется «порог» более сильного поглощения. Учитывая большие значения α (10^6 — 10^7 м $^{-1}$), соответствующие концентрации поглощающих центров не менее 10^{27} м $^{-3}$, и принимая во внимание данные по VO_2 [6—8] и V_2O_3 [9], оптические свойства исследуемых окислов в данном диапазоне $h\nu$ следует отнести к собственной электронной структуре материалов (полосы, связанные с дефектами должны быть слабее и располагаться при меньших $h\nu$). Ввиду этого низшие по $h\nu$ полосы: с $h\nu_{max}$ при 1,35 эВ в V_4O_7 и при 0,7 эВ в V_3O_5 — полагаем ответственными за «край» собственного поглощения, положение которого определяет диэлектрическую щель E_g в электронном спектре.

При идентификации исследуемых спектров (см. рис. 4) будем основываться на расчетах электронной структуры VO_6 -комплексов в решетке VO и VO_2 [10, 11], V_2O_3 [12], зонной структуры VO_2 [13] и интерпретации оптических свойств VO_2 [6—8], V_2O_3 [9] и V_8O_{15} [14], учитывая, что кристаллическая структура фаз V_nO_{2n-1} [2, 3] включает элементы

VO_2 и V_2O_3 . Основные результаты расчетов для этих окислов (рис. 5) можно сформулировать следующим образом:

1. Наблюдается достаточно сильная гибридизация $3d(\text{V})$ и $2p(\text{O})$ электронных состояний.

2. Ближайшими к уровню Ферми E_F являются частично заполненные $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{yz}$ -электронные состояния V-атомов, вступающие в π -связи с $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -состояниями O-атомов. Ввиду преобладания здесь $3d(\text{V})$ -вкладов обозначим их как $3d\pi$ -состояния.

3. На 1,8—2 эВ по энергии выше их располагаются $3d_z$ -, $3d_{xy}$ -электронные состояния, вступающие в σ -связи с $2p$ -состояниями. Они облада-

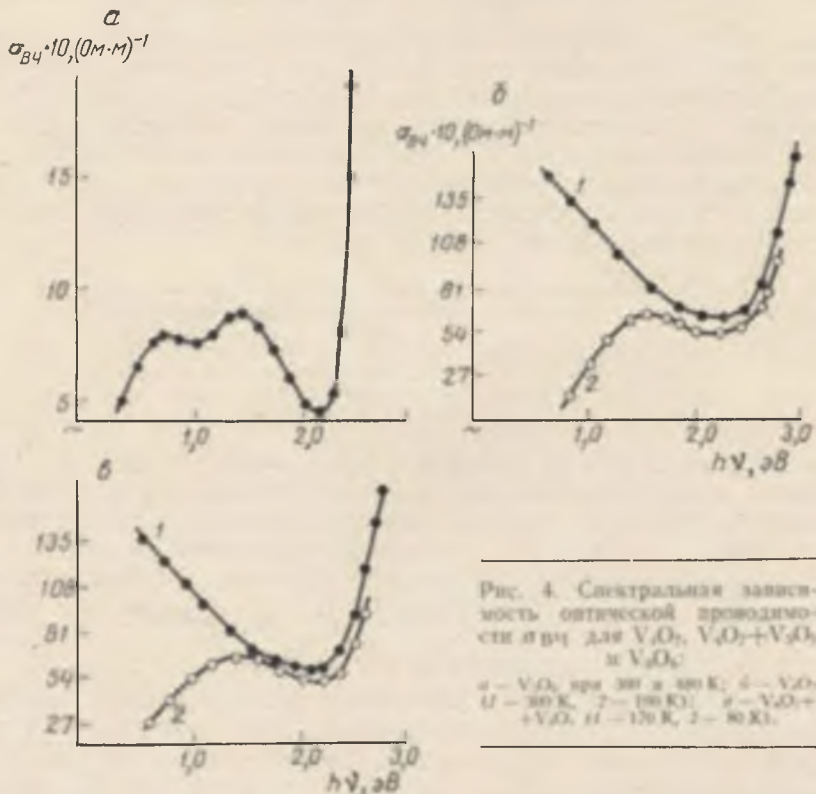


Рис. 4. Спектральная зависимость оптической проводимости $\sigma_{\text{вч}}$ для V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3$ и V_2O_3 :
а — V_2O_5 при 300 и 400 К; б — V_2O_5 (1 — 30 К, 2 — 100 К); в — $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3$ (1 — 120 К, 2 — 80 К).

ют большей степенью $3d$ — $2p$ -гибридизации, но поскольку $3d(\text{V})$ -вклады все же преобладают, они обозначаются как $3d_\sigma$ -состояния.

4. Ниже $3d_\pi$ -состояний располагается $2p$ -зона, соответствующая $2p$ — $3d$ -гибридным состояниям с большим $2p(\text{O})$ вкладом. Однако, как признают авторы [13], расчеты дают завышенное значение для энергетической щели между уровнем Ферми E_F и $2p$ -зоной ($\sim 4,6$ эВ). Согласно рентгеновским фотоэлектронным измерениям [15], указанная щель составляет 2,5—3 эВ.

С учетом этого в спектрах $\sigma_{\text{вч}}$ (или α) в окрестности 2 эВ следует ожидать вкладов от $3d_\pi \rightarrow 3d_\sigma$ оптических переходов, а порог сильного поглощения при $h\nu \approx 2,5$ эВ может быть отнесен к началу $2p \rightarrow 3d$ -переходов. К сожалению, на основе данных расчетов трудно интерпретировать возбуждение $3d_\pi$ -электронов ($3d_\pi \rightarrow 3d_\pi$) через диэлектрическую щель, в которую существенный вклад могут вносить межэлектронные корреляции, не учтенные в [10—13], и расщепления $3d_\pi$ -состояний внут-

рнкристаллическим полем при $T < T_i$, расчет которых для фаз V_nO_{2n-1} отсутствует. Учитывая подобие электронной структуры различных окислов ванадия [10—12], для их интерпретации обратимся к аналогичным экспериментальным данным по VO_2 [6, 8] и V_2O_3 [9].

Так как $3d_{\sigma} \rightarrow 3d_{\pi}$ -переходам должны соответствовать наименьшие по энергиям полосы поглощения, отнесем к ним полосы σ_{BCH} с $h\nu_{\max} = 1,35$ эВ для V_4O_7 и 0,7 эВ для V_3O_5 . Аналогичные полосы в VO_2 и V_2O_3 расположены при 1,5 [6] и 1,15 эВ [9] соответственно. Эти значения энергий определяют величины энергетических щелей между максимумами

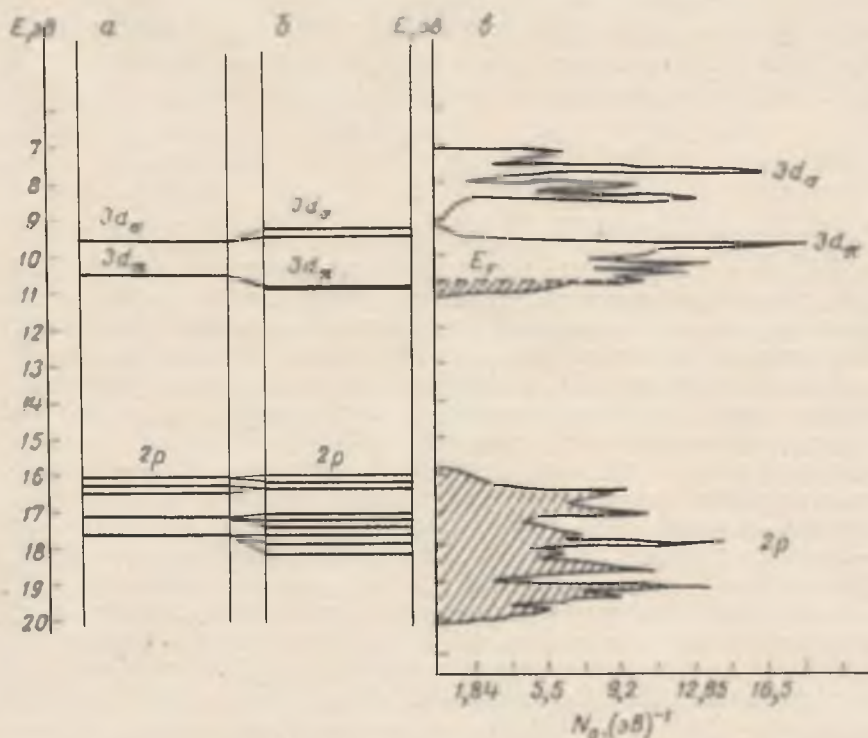


Рис. 5. Результаты расчетов электронной структуры комплексов VO_6 в решетке VO [11] (а), VO_2 при $T > T_i$ [11] (б) и зонной структуры VO_2 при $T > T_i$ [13] (в); N_0 — плотность состояний обоих спинов на 1 эВ на элементарную ячейку.

плотности состояний ближайших к E_F заполненной и пустой $3d$ -зон. Поскольку, по расчетам VO_6 -комплексов, энергия расщепления $3d_{\pi}$ -состояний, непосредственно связанная с низкотемпературным «искажением» в VO_2 , составляет лишь 0,5 эВ [10], а в V_2O_3 , по данным [12], такого расщепления совсем не возникает, из приведенной здесь цифры 1,5 эВ для $VO_2 \sim 0,5$ эВ следует приписать структурному «искажению», а ~ 1 эВ — межэлектронным корреляциям, не учтенным в [10], в случае же V_2O_3 за величину указанной щели (~ 1 эВ), по-видимому, в основном ответственные электрон-электронные корреляции. Последняя цифра не противоречит имеющимся в литературе оценкам для электрон-корреляционных эффектов в окислах ванадия [15, 16]: от 0,5 до 2 эВ. Учитывая, что решетка V_nO_{2n-1} включает элементы VO_2 и V_2O_3 , $3d_{\pi}$ -расщепление, связанное со структурным «искажением» при ФП, в V_nO_{2n-1} -окислах не должно превышать 0,5 эВ, а в V_3O_5 , в котором симметрия не из-

меняется при ФП, оно, возможно, близко к нулю. Предполагается, что в исследуемых окислах большой вклад в энергетическую щель между максимумами плотности состояний ближайших к E_F заполненной и пустой $3d_\pi$ -зон вносят электрон-электронные корреляции. Исходя из ширины полос $\sigma_{BЧ}$, с точностью $\pm 0,2$ эВ можно оценить ширины $3d_\pi$ -зон В: $\sim 0,8$ для V_4O_7 (по-видимому, и для V_5O_9), $\sim 0,5$ эВ для V_3O_5 .

Как видно из рис. 4, переход в высокотемпературную фазу в V_4O_7 ($T > T_i$) сопровождается общим увеличением $\sigma_{BЧ}$ (или α), возрастанием В до 1—1,2 эВ и снижением $h\nu_{max}$, что приводит к исчезновению прозрачности материала и соответственно диэлектрической щели из-за перекрытия $3d_\pi$ -зон. Подобные изменения спектра $\sigma_{BЧ}$ происходят и при ФП в V_5O_9 . В отличие от V_4O_7 и V_5O_9 , оптические свойства V_3O_5 для $h\nu > 0,1—0,2$ эВ не изменяются при ФП (см. рис. 3 и 4). Учитывая, что

$$\sigma_{BЧ} = \frac{4\pi e^2}{\mu_0 c} \frac{1}{h\nu m_0} |a M_{fi}|^2 N_{fi}(h\nu) \quad (3)$$

(E и h — известные константы; a — поляризация света), увеличение $\sigma_{BЧ}$ при ФП следует приписать возрастанию квадрата матричного элемента $|M_{fi}|^2$, характеризующего вероятность оптических переходов, поскольку увеличение N_{fi} — интегральной плотности состояний трудно допустить. Увеличение $|M_{fi}|^2$ вероятнее всего связывать с возрастанием степени $3d—2p$ -гибридизации в $3d_\pi$ -состояниях после перехода в высокотемпературную фазу. Это также приведет к уширению $3d_\pi$ -зон, если их ширина в значительной мере обусловлена $V—O—V$ ($3d—2p—3d$)-взаимодействиями. В данном подходе объясняется и снижение $h\nu_{max}$: оно может быть следствием ослабления электрон-электронных корреляций из-за эффектов экранирования при возрастании В. Об изменении степени $3d—2p$ -гибридизации может свидетельствовать перестройка $V—O$ связей при ФП в этих окислах [2, 3]. В V_3O_5 при ФП, возможно, происходят качественно аналогичные изменения электронной структуры, но выраженные значительно слабее. Согласно полученным результатам, они охватывают лишь узкий интервал энергий 0,1—0,2 эВ вблизи E_F . Меньшие значения $\sigma_{BЧ}$ в V_3O_5 при $h\nu < 2,2$ эВ и большие при $h\nu > 2,5$ эВ, по сравнению с V_4O_7 и $V_4O_7 + V_5O_9$, могут свидетельствовать о меньшей степени $3d—2p$ -гибридизации в V_3O_5 . Изменения оптических свойств и электронной структуры при ФП, подобные обнаруженным здесь для V_4O_7 и V_5O_9 , наблюдались ранее для соединений VO_2 [6—8], V_2O_3 [9] и V_8O_{15} [14].

Остановимся на оптических свойствах «металлических» фаз V_4O_7 и V_3O_5 , которые, как видно из рис. 3 и 4, существенно различаются. Спектр $R(\lambda)$ V_4O_7 при $T > T_i$ для $\lambda > 0,8 \cdot 10^{-6}$ м характерен для металлов: при $8 \cdot 10^{-5}$ м ($h\nu \approx 1,5$ эВ) имеется отчетливый «плазменный» край, что позволяет оценить «плазменную частоту» для $3d$ -электронов примерно в 1—1,5 эВ (такого же порядка ν_p и в VO_2 [19], V_2O_3 [17] и V_8O_{15} [18]). С другой стороны, спектры R и $\sigma_{BЧ}$ в V_3O_5 при $h\nu > 0,1—0,2$ эВ (или $\lambda < 7 \cdot 10^{-6}$ м) сохраняют характерную для изоляторов форму и при $T > T_i$ (они не изменяются при ФП). Даже для $\lambda > 8 \cdot 10^{-6}$ м, где обнаружен «скачок» $R(T)$ при ФП, при $T > T_i$ также не проявляется «металлического» отражения (см. рис. 3).

Наши данные для тонких слоев V_3O_5 согласуются с результатами измерений объемных монокристаллов [4], в которых при $h\nu > 0,1—0,2$ эВ форма спектров также не изменяется при ФП и, если $T > T_i$, остается не свойственной металлам. Эффекту увеличения концентрации носителей

тока N при ФП в [4] можно приписать лишь возрастание $\mathcal{R}$ при $\hbar\nu \leq 0,1$ эВ. Принимая это во внимание, в качестве верхней границы для ν_F в V_3O_5 при $T > T_i$ следует взять значение $\leq 0,2$ эВ, а не $\nu_F \approx 1$ эВ, предложенную в [4]. Последнее, очевидно, связано с некорректной обработкой экспериментальных спектров R в [4]. Нельзя согласиться и с предложенным авторами [4] значением $N = 10^{28} \text{ м}^{-3}$ для этой фазы V_3O_5 . Исходя из нашей оценки $\nu_F \leq 0,2$ эВ, учитывая, что $\nu_F^2 = \frac{4\pi e N}{m^* \epsilon}$ и взяв

характерные для окислов ванадия эффективную массу носителей $m^* = (3-10)m_0$ и высокочастотную диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 3,5-4$, будем иметь $N \leq 10^{27} \text{ м}^{-3}$. Близкое к этому значение $N \approx 10^{27} \text{ м}^{-3}$ получается из выражения $N = \sigma / e\mu$, если взять из [4] $\sigma = 10^4 \text{ (Ом} \cdot \text{м}^{-1})$ вблизи ФП и подвижность носителей $\mu = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Столь низкое N для «металлической» фазы, согласно полученным здесь спектрам $\sigma_{\text{вч}}$ и R , является следствием слабого перекрытия $3d\pi$ -зон вблизи E_F . Увеличение R с ростом T в пределах этой фазы, как это следует из рис. 2, может быть обусловлено увеличением N из-за возрастающего с температурой перекрытия зон. Возможно, данный эффект и ответствен за возрастание σ с T в «металлической» фазе V_3O_5 , обсуждавшееся в [4].

В случае V_4O_7 исходя из сделанной оценки $\hbar\nu_F \approx 1-1,5$ эВ, при $T > T_i$ имеем, что $N \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Это согласуется с величиной σ вблизи ФП при $T > T_i$ в V_4O_7 (если взять характерное для этих окислов $\mu \approx 4 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), на порядок большей, чем в V_3O_5 , причем, как и должно быть у металлов, σ уменьшается с ростом T . Аналогичное или близкое к этому поведение наблюдается и в других V_nO_{2n-1} окислах — см. работу [19]: в металлическом V_7O_{13} и высокотемпературных фазах V_8O_{15} , V_6O_{11} и V_5O_9 .

В заключение остановимся на рассмотрении различий в деталях поведения VO_2 и V_2O_3 , с одной стороны, и V_nO_{2n-1} с другой. Наибольшее внимание уделяется наличию более сильной зависимости χ от T (типа Кюри — Вейса) в V_nO_{2n-1} по сравнению с VO_2 и V_2O_3 . Однако в отличие от авторов [4] мы полагаем, что меньшие значения χ и более слабая зависимость $\chi(T)$ в последнем случае обусловлена не спиновым паули-парамагнетизмом, характерным для свободных носителей, поскольку в V_2O_3 и VO_2 (см. [21, 22]) подвижность так же мала, как и в V_nO_{2n-1} [4]: в обоих случаях $\mu < 10^{-4} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Это соответствует длине свободного пробега, меньшей чем постоянная решетки и приближение свободных электронов в VO_2 и V_2O_3 не применимо в той же мере, что и для фаз V_nO_{2n-1} .

Причиной указанного различия могут являться более сильные спин-спиновые корреляции $3d$ -электронов в VO_2 и V_2O_3 , которые могут приводить к снижению результирующего магнитного момента и отклонению от закона $\chi(T)$, характерного для независимых (квазинезависимых) спинов. Возможно, что установлению таких корреляций в металлических фазах V_nO_{2n-1} препятствует разновалентный характер ионов (V^{3+} и V^{4+}), так как после перехода в изоляторное состояние, где часть ионов группируется в $V^{4+}-V^{4+}$ и $V^{3+}-V^{3+}$ пары (подобно VO_2 и V_2O_3), происходит снижение χ и ослабление зависимости χ от T . С другой стороны, введение, например, в VO_2 примеси Nb , входящей в решетку как Nb^{5+} и создающей ионы V^{3+} (вместо V^{4+}), увеличивает χ и усиливает зависимость χ от T [2]. В случае V_3O_5 , где при ФП синглетное спаривание не возникает (то есть $V^{3+}-V^{3+}$ или $V^{4+}-V^{4+}$ — пары не образуются) скачок $\chi(T)$, согласно [2], отсутствует. Это согласуется с обнаруженным здесь очень слабым изменением электронной структуры V_3O_5 при ФП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты и данные работ [6, 9, 14] свидетельствуют об общности основных закономерностей в изменении оптических свойств и электронной структуры при ФП в окислах V_nO_{2n-1} с одной стороны и в VO_2 и V_2O_3 , с другой. Температурно-стимулированный переход в металлическое состояние в обоих случаях обусловлен увеличением $2p-3d$ -гибридизации, приводящей к ослаблению пространственной локализации $3d_{\pi}$ -электронных состояний и соответственно электрон-корреляционных эффектов. Необходимость учета взаимодействия $3d-2p$ -электронов, относящихся к разным атомам (V и O), указывает на важную роль межатомных электронных корреляций (наряду с внутриатомными). Такого рода соображения ранее высказывались авторами [2]. Отличия магнитных свойств в металлических фазах окислов V_nO_{2n-1} от V_2O_3 и VO_2 , по-видимому, связаны не с различной степенью пространственной локализации $3d_{\pi}$ -электронов, а обусловлены более сильными спин-спиновыми корреляциями в VO_2 и V_2O_3 .

Наряду с электрон-электронными корреляциями в описании ФП в этих окислах необходимо учитывать и электрон-фононное взаимодействие, поскольку перестройка электронной системы («скачки» электропроводности, магнитной восприимчивости χ , оптических свойств) во всех окислах ванадия сопровождается перестройкой кристаллической решетки. При теоретическом рассмотрении фазового перехода металл—диэлектрик надлежащий учет обоих типов взаимодействий впервые выполнен в модели «экситонного диэлектрика» [20], разработанной для случая слабой связи.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Копаеву за полезные советы при обсуждении настоящей работы.

Поступила в редакцию
11 июля 1980 г.

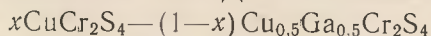
ЛИТЕРАТУРА

1. Kachi S., Kosuge K., Okinaka N. Metal-insulator transition in V_nO_{2n-1} . — J. Sol. Stat. Chem., 1973, **6**, p. 258.
2. Gossard A. C., Remeika J. P., Rice T. M., Yasoula A. Microscopic magnetic properties of metallic and insulating V_4O_7 and V_7O_{13} . — Phys. Rev., B, 1974, **9**, № 4.
3. Gossard A. C., Disalvo F. J., Frich L. C. Microscopic magnetic properties of vanadium oxides: V_3O_5 , V_5O_9 , V_6O_{13} and V_6O_{11} . — Phys. Rev., 1974, **B10**, № 10, p. 4178.
4. Теруков Е. И., Холмский Д. И., Чудновский Ф. А. Фазовый переход диэлектрик—металл в V_3O_5 . — ЖЭТФ, 1974, **73**, № 6. (12), с. 2217.
5. Khai N. N., Simon T. R., Eastwood H. K. Phase transition in V_3O_5 . — Mat. Res. Bull., 1976, **11**, p. 873—878.
6. Мокеров В. Г., Сарайкин В. В. Изменение оптических свойств двуокиси ванадия при фазовом переходе полупроводник—металл. — ФТТ, 1976, **18**, вып. 7, с. 1801.
7. Бегишев А. Р., Галнев Г. Б., Мокеров В. Г., Рябинин И. В. В кн. Труды конференции «Фазовые переходы металл—диэлектрик». М.—Львов: Высшая школа, 1977, с. 39.
8. Мокеров В. Г., Бегишев А. Р., Игнатьев А. С. Влияние отклонения от стехиометрического состава на электронную структуру и фазовый переход металл—изолятор в двуокиси ванадия. — ФТТ, 1979, **21**, с. 1582.
9. Мокеров В. Г., Рябинин И. В., Галнев Г. Б. Оптические свойства в области собственного поглощения. — ФТТ, 1980, **22**, с. 1221.
10. Sommers C., de Groot R., Kaplan D., Zylbersztein A. Cluster calculation of the electronic d -states in VO_2 . — J. Phys. Letters, 1975, **36**, p. 157—160.
11. Gupta M., Ellis D. E. Cluster model for lattice distortion effects on electronic structure VO and VO_2 . — Phys. Rev., 1976, **13B**, p. 3405—3418.
12. Медведева Н. И. Электронная структура и химическая связь в оксидных соединениях ванадия. Автореф. канд. дисс., Уральский политех. ин-т, Свердловск, 1979.

13. Gupta M., Freeman A. J., Ellis D. E. Electronic structure and lattice instability of metallic VO_2 . — *Phys. Rev.*, B, 1977, 16, № 8, p. 3338—3344.
14. Мокеров В. Г., Рябинин И. В. Оптические свойства V_8O_{21} в интервале энергии фотонов 0,08—2,7 эв. — *ФТТ*, 1980, 22, с. 936—938.
15. Sawatzky S. A., Post D. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides. — *Phys. Rev.*, B, 1979, 20, № 4, p. 1546—1555.
16. Hearn C. J. a. Hyland G. J. Coulomb interactions in metallic VO_2 . — *Phys. Letters*, 1973, v. 43A, № 1, p. 87—88; Hyland G. J. The lattice polarization and coulomb energy in VO_2 . — *Phil. Mag.*, 1969, 20, № 166, p. 837—841.
17. Борисов Б. С., Корецкая С. Т., Мокеров В. Г. и др. Электрические и оптические свойства VO_2 при фазовом переходе полупроводник—полуметалл. — *ФТТ*, 1970, 12, вып. 8, с. 2209—2216.
18. Валиев К. А., Капаев Ю. В., Мокеров В. Г., Раков А. В. Электронная структура и фазовые переходы в низких окислах ванадия в электрическом поле. — *ЖЭТФ*, 1971, 60, с. 2175.
19. Nagasawa K., Bando Y., Takada T. Crystal growth of vanadium oxides by chemical transport. — *J. Cryst. Growth*, 1972, 17, p. 143.
20. Rosevear N. H., Paul N. Hall effect in VO_2 near the semiconductor-metal transition. — *Phys. Rev.*, 1973, B7, № 5, p. 2109.
21. Жузе В. П., Андреев А. А., Шелых А. И. Эффект Холла в V_2O_3 . — *ФТТ*, 1968, 10, с. 3674.
22. Pouget J. P., Lederer P. a. o. Contribution to the study of the metal-insulator transition in the $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ system. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1972, 33, p. 1961—1978.
23. Brückner W., Ferukov E. J., Reichelt W. a. o. Halbleiter. Metall Übergang in V_3O_5 . — *Krist. and Technic.*, 1978, 13, p. 823—829.
24. Капаев Ю. В. Некоторые вопросы сверхпроводимости. Труды ФИАН СССР. М.: Наука, 1975, т. 86.

УДК 669.3'24'775'871:538.24

НЕОДНОРОДНОЕ МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



К. П. Белов, Л. И. Королева, Н. А. Цветкова,
И. В. Гордеев, Я. А. Кеслер, В. В. Титов

Исследованы основные кристаллографические, магнитные и электрофизические характеристики поликристаллических образцов системы твердых растворов $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Эти соединения были получены методом твердофазного синтеза в вакуированных кварцевых ампулах. Исходными реагентами служили однофазные шпинели $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и CuCr_2S_4 , приготовленные по методикам [1, 2] соответственно. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-1 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованного излучения, показал, что все образцы были однофазны и имели структуру нормальной шпинели.

Соединение $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ является антиферромагнетиком с точкой Нееля $T_N = 31 \text{ К}$ [1]. Методом нейтронной дифракции на поликристаллических порошках в $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ при 4,2 К была обнаружена геликоидальная антиферромагнитная структура, не соответствующая химической элементарной ячейке; величина ее вектора распространения составляет $0,827 \text{ нм}^{-1}$ при 4,2 К [3].

Другой крайний состав системы — тioxромит меди CuCr_2S_4 — металлический ферромагнетик с температурой Кюри $T_c = 364 - 425 \text{ К}$ по данным разных авторов [4—6], и магнитным моментом $\sim 5 \mu_B$ на молекулу.

Ранее нами исследована система твердых растворов $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$), обладающая полупроводниковой проводимостью p -типа [7]. Установлено, что введение CuCr_2S_4 в антиферромагнитный полупроводник $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ приводит к появлению в получаемых соединениях небольшого спонтанного момента, причем для случая слабого легирования ($x = 0,005$) его величина, отнесенная к одному примесному иону меди, близка к намагниченности ферромагнитного кластера, образованного ионами Cr^{3+} — ближайшими соседями этого примесного иона. В [7] сделано предположение, что эти кластеры (ферроны) создаются локализацией дырки около акцепторного иона меди из-за выигрыша в энергии $s-d$ обмена. Присутствие ферронов в $\text{Cu}_x^{1-} \text{Cu}_{1-x}^{2-} \text{In}_{1-x}^{3-} \text{Cr}_2\text{S}_4$ подтверждается также резким возрастанием па-

рамагнитной восприимчивости в районе T_c , вызывающем отклонение от закона Кюри—Вейсса в этой области, и существованием большого отрицательного магнетосопротивления [7]. В системе $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x) \times \text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ область гомогенности шпинельной фазы оказалась более широкой, чем у индиевого аналога, что, возможно, связано со значительно меньшей разницей в периодах решетки Δa исходных шпинелей ($\Delta a = 0,0105 \text{ нм}$ для галлийсодержащей системы и $\Delta a = 0,024 \text{ нм}$ для индийсодержащей системы).

На рис. 1 приведены изотермы намагниченности образцов системы при 4,2 К. Видно, что кривая $\sigma(H)$ нелегированного материала $\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ представляет суперпозицию прямой, характерной для антиферромагнетика, и малой спонтанной намагниченности σ_s . Появление

нелинейности в зависимости $\sigma(H)$ связано, по-видимому, с наличием в исследованном образце некоторых примесей, не детектируемых рентгеном, вокруг которых образуются ферромагнитные кластеры типа ферронов. Появление σ_s , вероятно, не связано с поверхностным магнетизмом. Действительно, мы произвели повторное измельчение образца, увеличивающее поверхность зерен, и это привело к уменьшению спонтанной намагниченности σ_s более чем в два раза (см. рис. 1, где кривая $\sigma(H)$ об-

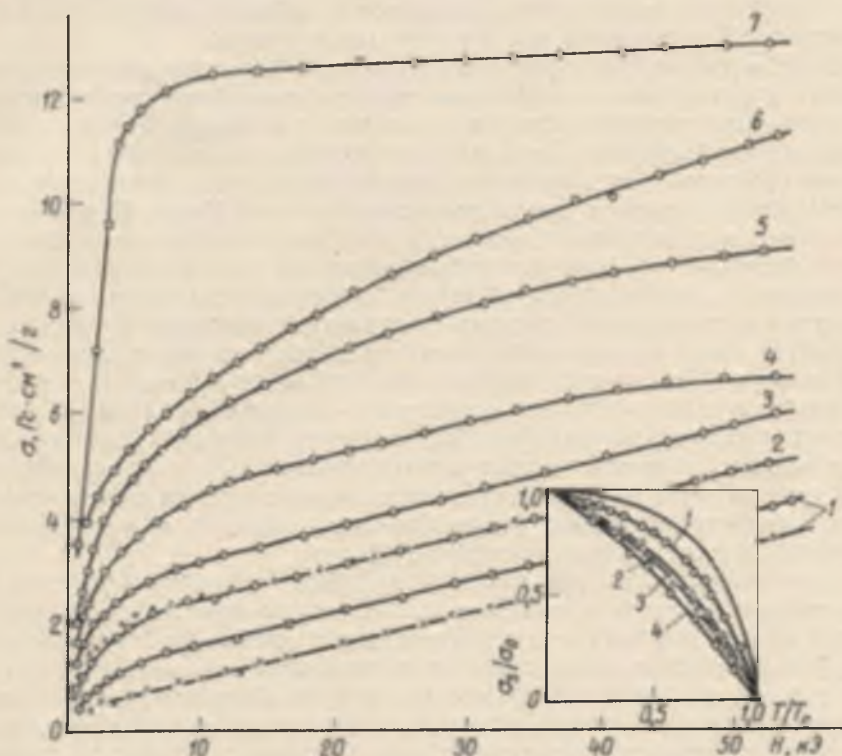


Рис. 1. Изотермы намагниченности при 4,2 К образцов системы $x\text{CuCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x=0$ (кривая 1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,02 (4); 0,05 (5); 0,1 (6) и 0,2 (7). Крестиками отмечена зависимость $\sigma(H)$ образцов с $x=0$ и 0,005 после их повторного измельчения. На вставке — температурная зависимость относительной намагниченности σ/σ_0 образцов системы с $x=0,5$ (кривая 1); 0,3 (2); 0,4 (3); 0,2 (4). Сплошной линией показана функция Бриллюэна для $J=3/2$.

разца с $x=0$ до и после повторного растирания отмечены кружками и крестиками соответственно).

Изотермы намагниченности слабо легированных образцов ($x=0,005$; 0,01 и 0,02) также характеризуются наличием участка быстрого нелинейного роста σ в полях до ~ 12 кЭ. При дальнейшем увеличении поля намагниченность образцов с $0,005 \leq x \leq 0,02$ возрастает линейно, причем скорость роста намагниченности у легированных образцов остается такой же, как и у нелегированного антиферромагнетика, что выражается в параллельности соответствующего участка кривой изотерме для $x=0$.

Аналогичное поведение изотерм намагниченности наблюдалось ранее в системе твердых растворов $x\text{CuCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [7], а также у нестехиометричных образцов Gd_2S_3 с избытком Gd [8], в EuTe, легированном I [9] и связывалось с упорядочением типа ферромагнитных микрообластей (ферронов) в антиферромагнитной (АФ) матрице.

Возможность существования такого состояния легированного АФ полупроводника, в котором минимуму энергии соответствует неоднородное распределение электронной плотности и намагниченности, была теоретически обоснована в работах [10]. В них показано, что в магнитных полупроводниках косвенное обменное взаимодействие через носители тока способствует установлению и поддержанию ферромагнитного (ФМ) упорядочения, поскольку электрону (дырке) энергетически выгодно локализоваться вблизи своего донора (акцептора), образуя вокруг себя микрообласть с ФМ упорядочением (примесный феррон).

Далее, в работе [11] предложен механизм ФМ упорядочения в изолирующих кристаллах с антиферромагнитной связью между магнитными атомами, существенным образом связанный с наличием в кристалле локализованных ферронов. Показано, что взаимодействие между ферронами, как обменное, так и спиновое диполь-дипольное, может привести к их ФМ упорядочению с довольно высокой точкой Кюри. При достаточно больших концентрациях донорных (или акцепторных) дефектов и радиусах ферронов это означает ферромагнетизм кристалла в целом.

Исходя из предположения о таком механизме установления ФМ упорядочения в исследуемой системе, начальный нелинейный участок изотерм $\sigma(H)$ слабо легированных составов можно связать с намагничиванием вплоть до насыщения ферромагнитной части кристалла, а линейный участок $\sigma(H)$ — с ростом магнитного момента образца за счет его АФ части. Параллельность линейных участков $\sigma(H)$ легированного и нелегированного образцов не нарушается несмотря на уменьшение относительного объема АФ части, поскольку скорость роста магнитного момента антиферромагнетика во внешнем поле обратно пропорциональна обменному интегралу и не зависит от объема.

Из величины σ_s , полученной экстраполяцией линейного участка изотерм намагниченности к нулевому полю, можно определить магнитный момент одного феррона, считая, что каждый избыточный по сравнению с $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ион меди отдает один свободный носитель (дырку), вокруг которой и образуется примесный феррон. Результаты таких расчетов приводятся в таблице. Наличие σ_s в указанных составах нельзя связать с поверхностным магнетизмом, так как размол образца не изменяет величину σ_s (см. рис. 1).

По мере роста x характер кривых $\sigma(H)$ изменяется, так что для составов с $x \geq 0,2$ они имеют вид, типичный для ферромагнетиков (см. рис. 1).

Наличие ферронов в материалах системы $\text{Cu}_x^{2+}\text{Cu}_{\frac{1-x}{2}}^{1+}\text{Ga}_{\frac{3-x}{2}}^{3+}\text{Cr}_2\text{S}_4$ так же, как и в случае индиевого аналога, подтверждается сильным увеличением магнитной восприимчивости несколько выше T_c , поскольку, как было показано теоретически [10], полного разрушения ФМ микрообластей в точке Кюри не происходит (см. рис. 2а, на котором представлена температурная зависимость обратной молярной восприимчивости образца $\text{Cu}_{0.2}\text{Cu}_{0.4}\text{Ga}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$, характерная и для других значений x).

Магнитополяронный ферромагнетизм легированных магнитных полупроводников возникает вследствие негайзенберговского характера косвенного обмена через носители тока [11]. Другим следствием этого негайзенберговского характера косвенного обмена является существенное отличие температурной зависимости намагниченности от функции Бриллюэна. Вид кривых $\frac{\sigma_n}{\sigma_n} \left(\frac{T}{T_c} \right)$ для некоторых образцов системы $x \text{ CuCr}_2\text{S}_4$ — $(1-x) \text{ Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ приведен на вставке рис. 1, сплошной линией показана функция Бриллюэна для $J=3/2$. Наблюдаемое отклонение экспе-

Основные характеристики образцов системы $\text{Cu}^{2+}_{1-x}\text{Ga}^{3+}_{\frac{1-x}{2}}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Состав, x	Параметр решетки a , Å	Параматни- ная темпера- тура Кюри, Θ , К	Постоянная Кюри — Вейс- са, C , см	Температура магнитного упорядоче- ния, T_N , К	Магнитный момент на мо- лекулу в поле 10 кЭ при 4,2 К, μ , р.б./мол	Момент, приходящий ся на один примесный ион Cu^{2+} по отношению к $\text{Cu}^{2+}_0, \text{Ga}^{3+}_0, \text{Cr}_2\text{S}_4$, $\mu = \frac{\sigma}{n}$, р.б./мол	Число ионов Cr^{3+} в одном примес- ном фер- ропе	Энергия активации, мэВ	
								$80 \text{ К} \leq T \leq 150 \text{ К}$	$200 \text{ К} \leq T \leq 400 \text{ К}$
$\text{Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$	9,920	72	3,79	33	0,183	—	—	—	180,0
0,005	—	25	3,60	35	0,225	19,82	6,63	—	290,3
0,010	9,920	31	3,15	45	0,268	13,161	4,4	—	261,3
0,02	9,918	65	2,828	68	0,338	10,342	3,45	117,2	217,9
0,05	9,916	107	2,382	145	0,457	6,015	2,005	64,5	183,6
0,10	9,915	149	1,77	211	0,553	3,57	1,19	22,2	62,4
0,2	9,909	197	2,087	297	0,70	3,31	1,10	16,3	34,7
0,3	9,902	215	2,11	322	1,06	3,41	1,14	12,7	31,8
0,4	9,896	327	1,304	399	1,82	—	1,43	7,1	25,1
0,5	9,891	288	2,25	341	1,16	—	0,76	—	—
1,0	9,815	390	2,10	420	1,58	—	—	—	—

риментальных кривых от теоретической для иона Cr^{3+} свидетельствует о наличии сильного $s-d$ обмена в исследуемых материалах.

Существованием сильного $s-d$ обмена можно объяснить и поведение магнетосопротивления (МС) образцов системы. Во всем интервале кон-

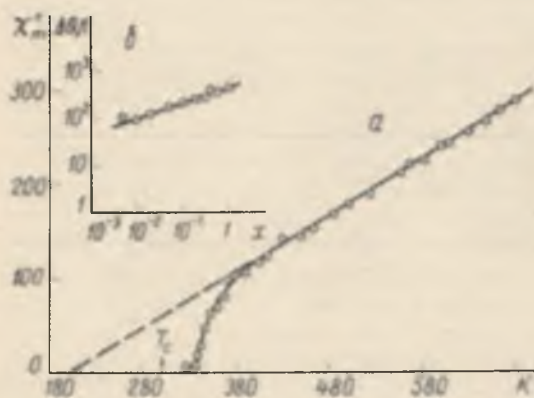


Рис. 2. Температурная зависимость обратной молярной восприимчивости образца $\text{Cu}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (а), стрелкой отмечена точка Кюри этого соединения, и зависимость сдвига парамагнитной температуры Кюри $\Delta\Theta = \Theta(x) - \Theta(0)$ от концентрации примесных ионов меди в двойном логарифмическом масштабе (б).

центраций наблюдалось отрицательное МС. Температурная зависимость отрицательного МС образцов с $x=0,005$ и $0,01$ приведена на рис. 3а, с $x=0,2$ — на рис. 3б. МС слабо легированных составов большое по величине и имеет максимум в районе T_c ; причем по мере роста x амплитуда максимума МС уменьшается. Пик отрицательного МС в окрестности T_c связывается, во-первых, с увеличением числа свободных носителей в магнитных полупроводниках под действием поля; во-вторых, с подавлением полем флуктуаций намагниченности, что приводит к увеличению степени дальнего магнитного порядка и, следовательно, к уменьше-

нию рассеяния носителей на этих флуктуациях; и, в-третьих, магнитное поле увеличивает степень поляризации электронов по спине, то есть увеличивает их фермиевскую энергию μ , вследствие чего повышается кинетическая энергия электронов ϵ , а значит, ослабляется их рассеяние

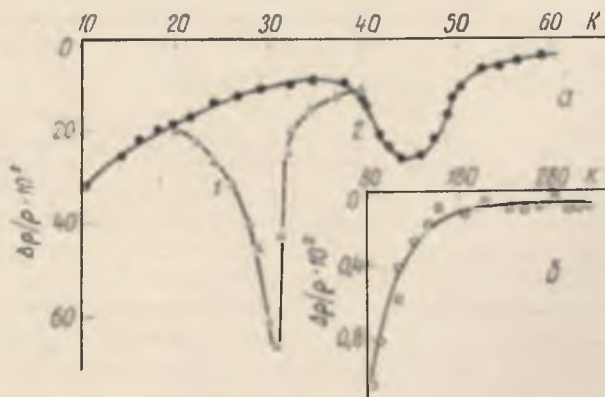


Рис. 3. Температурная зависимость магнетосопротивления образцов с $x=0,005$ (1) и $0,01$ (2) в поле 40 кЭ (а) и состава с $x=0,2$ в поле 10 кЭ (б).

дефектами, поскольку среднее время между последовательными рассеяниями носителей $\tau(\epsilon) \sim \tau_0 \sim \mu^{-1}$.

Оценить энергию $s-d$ обмена в изучаемой системе оказалось возможным по зависимости сдвига парамагнитной температуры Кюри при леги-

ровании от концентрации ионов меди, так как она совпадает с полученной теоретически [10]. Как показал расчет,

$$\Delta\Theta = \Theta(x) - \Theta(0) = \frac{A^{1/3}(s+1)v}{8\pi}; \quad (1)$$

$$\mu = \hbar^2 \left(3\pi^2 \frac{n}{a^3} \right)^{2/3} \frac{1}{2m^*}, \quad (2)$$

где μ — фермиевская энергия; s — спин магнитного иона ($3/2$ в нашем случае Cr^{3+}); A — интеграл s — d обмена, нормированный таким образом, что расщепление электронных подзон при ферромагнитном упорядочении по величине равно As ; $v = \frac{x}{2}$ — отношение числа носителей к числу

магнитных ионов; a — постоянная решетки ($\sim 10 \text{ \AA}$, см. таблицу); m^* — эффективная масса носителей; $n = 8x$ — концентрация носителей на элементарную ячейку (здесь мы учли, что исследуемые материалы имеют структуру шпинели, элементарная ячейка которой содержит восемь формульных единиц). Из формул (1) и (2) следует, что

$$\Delta\Theta = Cx^{1/3},$$

где

$$C = \frac{s+1}{8s(24\pi^2)^{2/3}} \frac{a^3 m_0}{\hbar^2} (As)^{-2} \frac{m^*}{m_0}.$$

Экспериментальная зависимость $\Delta\Theta(x)$ в двойном логарифмическом масштабе приведена на рис. 26. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую с тангенсом угла наклона, равным $1/3$, что и означает, что $\Delta\Theta$ есть функция концентрации ионов меди в степени $1/3$. Прямая рис. 26 соответствует значению $(As)^2 \frac{m^*}{m_0} = 0,55 \text{ эВ}^2$ (3). Далее, учитывая, что формула (1) получена для широкозонных полупроводников, в которых выполняется неравенство $As \ll \sqrt{\mu W}$, полагаем $m^* \approx m_0$. Тогда $As \approx 0,7 \text{ эВ}$, то есть действительно, в исследуемых веществах имеет место сильный s — d обмен.

На рис. 4 показана зависимость логарифма удельного электросопротивления составов с $x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ от температуры. Видно, что вплоть до $x = 0,5$ наблюдается полупроводниковая проводимость, причем зависимость $\lg \rho(T)$ не имеет особенностей, а у образца с $x = 0,4$ в точке Кюри происходит изменение характера проводимости с полупроводникового (при $T < T_c$) на металлический ($T > T_c$). У следующего состава с $x = 0,5$ металлический характер проводимости наблюдается уже во всем исследованном интервале температур; таким образом, в системе $x \text{ CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x) \text{ Cu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $0,40 \leq x \leq 0,50$ происходит концентрационный фазовый переход полупроводник — металл. По-видимому, минимум ρ в T_c у состава с $x = 0,4$ можно объяснить тем, что при низких температурах ($T < T_c$) преобладает электрон-электронное рассеяние и рассеяние на примесях, тогда как при высоких температурах ($T > T_c$) — рассеяние на фононах.

На рис. 5 показана температурная зависимость коэффициента термоэд.с. α составов с $x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$. Во всей исследованной области температур коэффициент α положителен, и, следовательно, образцы имеют обычный для медьсодержащих халькошпинелей дырочный характер проводимости. Для составов с полупроводниковой проводимостью ($x \leq 0,3$) ниже T_c наблюдается более медленный рост α с увеличением температуры, чем при $T > T_c$.

Величина α небольшая; она скорее характерна для металлов, чем для полупроводников. Парадоксально, что при дальнейшем повышении температуры коэффициент термоэ.д.с. резко возрастает и затем достигает насыщения. При этом его величина становится $\sim 10^2$ мкВ·К⁻¹, что характерно для невырожденных полупроводников.

Такое необычное поведение $\alpha(T)$ можно объяснить следующим образом. Вполне возможно, что вследствие поликристалличности образцов

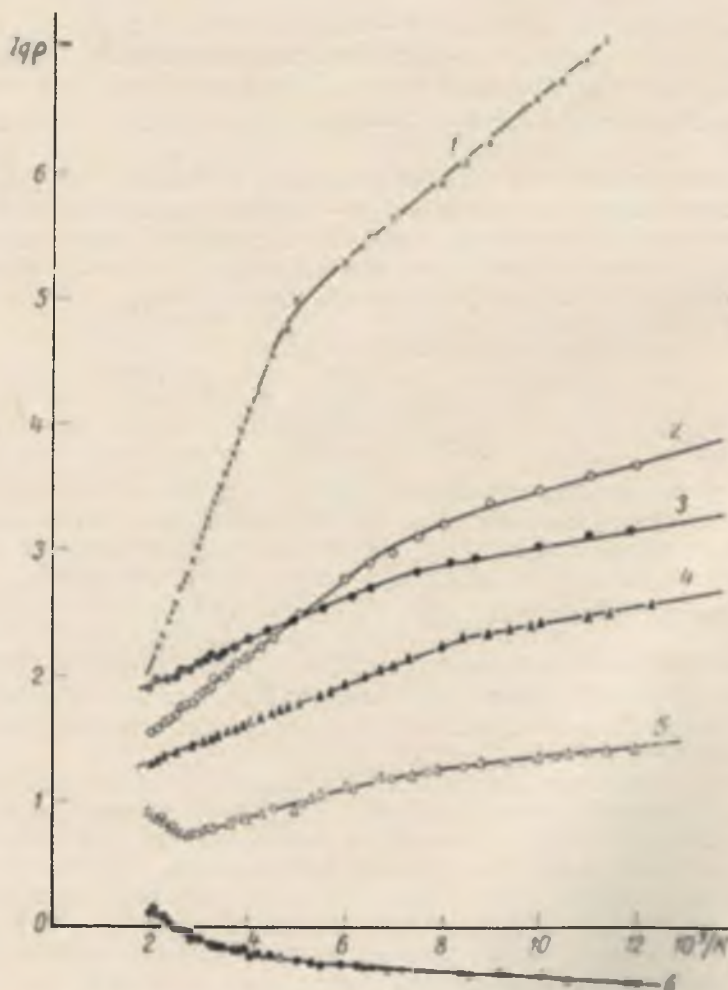


Рис. 4. Система $\text{Cu}_{\frac{1-x}{2}}^{2+}\text{Ga}_{\frac{1-x}{2}}^{3+}\text{Cr}_2\text{S}_7$. Зависимость логарифма удельного электросопротивления от обратной температуры образцов с $x=0,05$ (кривая 1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6). Светлыми кружками на кривых 5 и 6 показана зависимость $\log \rho(10^3/T)$, измеренная на переменном токе 1 кГц.

электропроводность осуществляется как по объему отдельных зерен, так и по их поверхности. По-видимому, поверхность зерен может быть обогащена ионами Cu, так как известно, что медь обладает высокой диффузией в этих соединениях [12]. Поэтому на поверхности зерен может образоваться инверсионный слой с металлической проводимостью; именно эта проводимость и будет вносить доминирующий вклад в α при низких

температурах. Однако при более высоких T существенный вклад в α начинает вносить объемная полупроводниковая проводимость, при этом α резко возрастает и достигает насыщения. Это предположение подтверждается меньшими значениями энергии активации при низких температурах, чем при высоких, и их малой величиной ($\sim 10^{-3}$ эВ, см. таблицу,

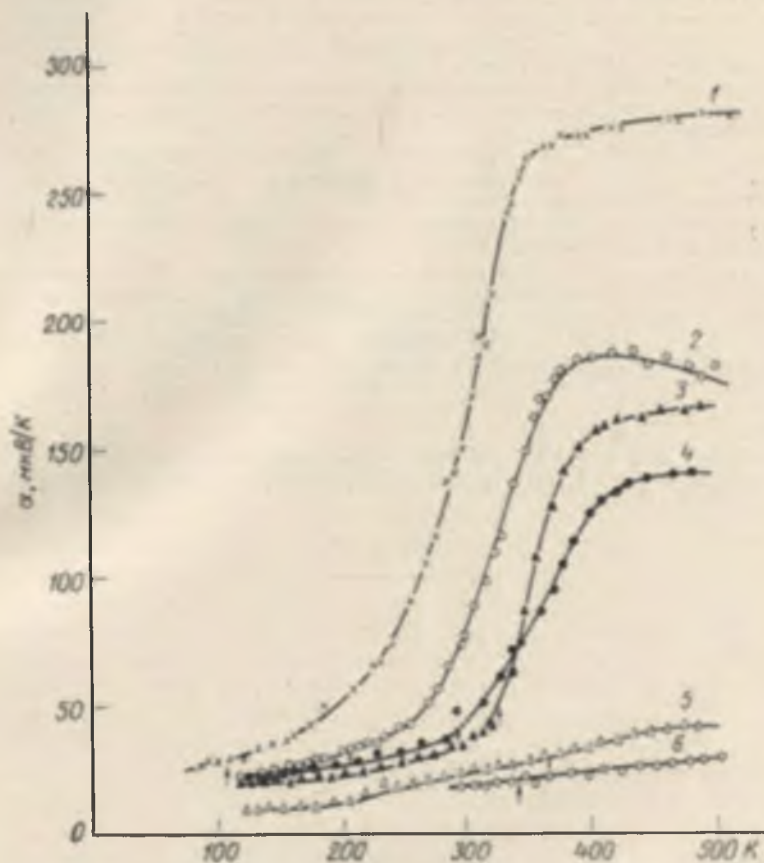


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термоэд.с. и образцов с $x=0.05$ (кривая 1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.4 (5); 0.5 (6). Стрелками показаны точки Кюри соответствующих составов.

где приводятся значения энергии активации, определенные из температурного хода удельного электросопротивления).

Для состава с $x=0.4$ наблюдается небольшая величина ρ и ее слабая зависимость от T (см. рис. 4). Коэффициент термоэд.с. α возрастает линейно с ростом T , а его величина меньше $86 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ — максимального значения для металлов и вырожденных полупроводников; отсюда можно сделать вывод, что указанный состав является вырожденным полупроводником.

В заключение выражаем благодарность Э. Л. Нагаеву за обсуждение результатов работы.

Московский госуниверситет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 июля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pinch H. L., Woods M. J. a. Lopatin E. Some new mixed A-site chromium chalcogenide spinels. — *Mat. Res. Bull.*, 1970, 5, p. 425—430.
 2. Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Педько А. В., Алферов В. А. Ферромагнитные халькогенидные шпинели. — Сб. Ферромагнетизм, под ред. К. П. Белова, Ю. Д. Третьякова. М.: МГУ, 1975, с. 19—58.
 3. Wilkinson C., Knapp B. M., Forsyth I. B. The magnetic structure of $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1976, 9, № 21, p. 4021—4033.
 4. Lotgering F. K. Ferromagnetism in spinels: CuCr_2S_4 a. CuCr_2Se_4 . — *Solid State Comm.*, 1964, 2, № 2, p. 55—56.
 5. Lotgering F. K. Ferromagnetic interaction in sulphides, selenides and tellurides with spinel structure. — *Proc. Int. Conf. Magnetism (Nottingham, England, 1964)*, 1964, p. 533—560.
 6. Kanomata T., Ydo H. Exchange strinctions of chalcogen spinels CuCr_2X_4 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) — *J. Phys. Soc. Japan*, 1974, 36, № 5, p. 1322—1324.
 7. Белов К. П., Королева Л. И., Цветкова Н. А. Особенности магнитных и транспортных свойств системы твердых растворов $x\text{CuCr}_2\text{S}_4-(1-x)\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. — *ФТТ*, 1981, 23, в. 2, с. 372—378.
 8. Андрианов Д. Г., Дроздов С. А., Лазарева Г. В., Пономарев Н. М. Фазовые переходы антиферромагнетик — ферромагнетик и полупроводник — металл в полупроводнике сульфиде гадолиния. — *ЖЭТФ*, 1978, 75, с. 2228—2240.
 9. Vitins J., Wachter P. Anomalously large Faraday rotation due to magnetic resonance in doped EuTe. — *Sol. State Comm.*, 1973, 13, p. 1273—1277.
 10. Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. — М.: Наука, 1979, 431 с.
 11. Нагаев Э. Л. Магнитополяронный ферромагнетизм. — *ФТТ*, 1971, 13, с. 891—893.
 12. Lotgering F. K., Beekmans N. M., vander Steen G. H. A. M., Heigene L. Electrochemical cell comprising a Solid electrolyte. — *United States Patent*, № 3, 816, 179, June 11, 1974.
-

УДК 669.863'25:538.13.001

АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ УПОРЯДОЧЕНИЙ В TbCo₅

*В. Н. Сыромятников, А. Н. Пирогов,
В. В. Чувев, В. В. Келарев*

Теоретико-групповым методом установлены модели возможных магнитных структур с волновым вектором $\mathbf{K}=0$ в кристаллах соединений типа RCo₅ (пространственная группа D_{5h}^1). Сравнением дифракционных картин, полученных на TbCo₅ при разных температурах в интервале 4,2—1050 К, с расчетными проведен отбор магнитных мод, характеризующих магнитную структуру. Показано, что в интервале ниже T_c до и после спин-ориентационного перехода соединение TbCo₅ является коллинеарным ферримагнетиком. Ниже 390 К магнитные моменты подрешеток параллельны базисной плоскости, выше 410 К они выстраиваются вдоль оси c . В промежуточной области реализуется так называемая угловая структура.

В отличие от большинства магнетиков намагниченность соединений типа RCo₅ (R — редкоземельный металл) в заметной степени определяется магнитной кристаллографической анизотропией. Ее влияние делает сложным, «необычным» поведение этих магнетиков и сильно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных, что в ряде случаев приводит к неоднозначным трактовкам. Так, имеются две точки зрения относительно магнитного состояния сплава DyCo₅ в области температур выше спин-ориентационного перехода (в DyCo₅ в интервале 290—370 К с повышением температуры вектор намагниченности кристалла меняет направление: до 290 К он «лежит» в базисной плоскости, выше 370 К — параллелен оси c). В работе [1] при объяснении свойств DyCo₅ исходят из предположения о ферримагнитном упорядочении магнитных моментов, авторы [2] предполагают, что в области выше 290 К редкоземельная подрешетка разбивается на две неколлинеарные подрешетки. Сказанное выше относится и к другим сплавам типа RCo₅ (R=Pr, Nd, Tb, Ho), в которых при повышении температуры ось легкого намагничивания кристалла меняет свое направление. Выбор адекватной модели в данном случае имеет особую важность, так как отмеченное разногласие отражает наличие двух взаимоисключающих концепций. В первой модели экспериментальный факт резкого возрастания среднего магнитного момента кристалла в области переориентации спинов объясняется зависимостью намагниченности редкоземельной подрешетки от ориентации по отношению к оси c , то есть влиянием анизотропии. Во второй модели анизотропия полностью исключается. Нейтронографические данные, необходимые для анализа магнитного состояния, или отсутствуют вообще или недостаточно подробны [3].

Среди перечисленных выше соединений со спин-ориентационным переходом сплав TbCo₅ наиболее удобен для прецизионных нейтронографических измерений, связанных с изучением магнитной структуры (относительно небольшой вклад ядерного рассеяния в информативные рефлексы, высокая чувствительность картины дифракции к изменениям в магнитной структуре, малое поглощение тепловых нейтронов).

Целью настоящей работы является получение дифракционных картин TbCo₅ в широком интервале температур и их анализ с помощью симметричного метода [4, 5]. Очевидно, что результаты теоретико-груп-

пового анализа (перечень магнитных мод), полученные в данной работе, могут быть использованы для расшифровки магнитных структур соединений типа CaCu_5 (группа симметрии $D_{6h}^1 - P^6/mmm$), к которым относятся все соединения состава RM_5 , где R — редкоземельный металл, иттрий или актинид (напр., UCo_5), а M — 3d-переходный металл (Co, Ni, Fe, Mn).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нейтрон-дифракционные картины получены с порошкового образца при температурах 4,2; 380; 395; 420; 450; 550; 600 и 1050 K на установке с длиной волны $\lambda = 1,290 \times 10^{-10}$ м. Температура контролировалась медь-железо-медной (при 4,2) и хромель-алюмелевой (свыше 300 K) термопарами. Измерения сделаны на том же образце, который использован в работе [1]. Амплитуда ядерного рассеяния Tb и Co равна $0,76 \cdot 10^{-12}$ и $0,28 \cdot 10^{-12}$ см соответственно. Формфакторы Tb³⁺ и Co взяты из [6, 7]. Для фактора сходимости использовалось следующее выражение:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i^e - I_i^p|}{\sum_{i=1}^N I_i^e} \quad (1)$$

где I_i^e — наблюдаемая магнитная составляющая i -го отражения; I_i^p — расчетная интенсивность i -го магнитного отражения; $i = (100), (001), (101), (110), (200), (111), (002), (201), (102)$. Соотношение для T_i^e взято из [8], где оно получено в виде, существенно упрощающем процедуру подготовки исходных данных для вычислений на ЭВМ. Исходные данные: λ — длина волны; a, b, c — параметры элементарной ячейки; α, β, γ — углы между ребрами b и c , a и c , a и b соответственно; x, y, z, f_i — координаты и формфакторы магнитных атомов; I_i^e — измеренные интенсивности отражений.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Контроль структуры осуществлялся на нейтронограмме, полученной при температуре, превосходящей температуру Кюри соединения TbCo₅ (980 K). Заметим, что ни одно из соединений RCO_5 к настоящему времени не исследовалось при температурах выше 450 K.

Полученные нами параметры ячейки $a = b = 4,954 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 3,985 \cdot 10^{-10}$ м близки к табличным [9]. Наблюдаемая система рефлексов свидетельствует о гексагональной структуре типа CaCu_5 .

Для контроля кристаллографическая структура соединения изучалась и рентгенографическим методом.

Анализ интенсивностей дает единственно возможное размещение атомов в элементарной ячейке по типу CaCu_5 , причем, атом Tb занимает позицию —1(a) с координатами (000), а атомы кобальта позиции 2(c) и 3(g) с координатами $(1/3, 2/3, 0)$; $(2/3, 1/3, 0)$ и $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$ соответственно. В табл. 1 приведены измеренные при 1050 K и рассчитанные по вышеописанной модели интенсивности ядерных рефлексов.

При снижении температуры от 1050 до 4,2 K интенсивность всех рефлексов в разной степени возрастает за счет магнитного когерентного рассеяния. Отсутствие магнитных рефлексов с дробными индексами указывает на совпадение магнитной и атомной ячеек во всем рассматриваемом температурном интервале. Волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{K} = 0$.

Теоретико-групповой анализ возможных магнитных структур в рассматриваемом соединении проводился по стандартной схеме, описанной

в [4, 5]. Магнитные представления для позиций 1(a), 2(c), 3(g) группы D_{6h} имеют состав:

$$1(a) : d_M = \tau_3 + \tau_9; \quad 2(c) : d_M = \tau_3 + \tau_6 + \tau_9 + \tau_{12};$$

$$3(g) : d_M = \tau_3 + \tau_5 + \tau_7 + 2\tau_9.$$

Неприводимые представления в точке Г (K=0) группы D_{6h} взяты из таблиц О. В. Ковалева [10]. Представления $\tau_3, \tau_5, \tau_6, \tau_7$ — одномерные, представления τ_9, τ_{12} — двумерные. Магнитные моды, то есть базис-

Таблица 1

Наблюдаемые и расчетные интенсивности рассеяния нейтронов в парамагнитной области (б/ф. ед) и рентгеновских лучей (эл. ед./ф. ед.) на порошковых образцах TbCo₅

HKL	Нейтронотграфия		Рентген	
	1010 K	$I_{\text{ядер}}^P$	300 K	
	$I_{\text{ядер}}$		I_n	I_p
100	4	4	9 230	16 499
001	9	9	40 310	40 311
101	65	73	310 800	30 040
110	47	49	193 490	181 483
200			171 720	191 588
+	200	231	568 380	535 738
111				
002	45	47	153 990	139 534
201	9	7	28 620	21 443
102	0	2	4 000	4 562
R, %	12,41%	—	7,4%	—

ные функции неприводимых представлений, входящих в состав магнитных (2), приведены в табл. 2.

При расшифровке магнитной структуры TbCo₅ использовалась готовая программа, в основе которой лежит обычная вариационная процедура. При таком подходе к определению магнитной структуры необходимо задать некую пробную магнитную структуру и, варьируя затем 3σ компонент спинов магнитной ячейки, добиться наилучшего совпадения расчетных интенсивностей с измеренными. Такой подход оказывается эффективным при расшифровке нейтронотграмм, снятых на монокристаллах, которые содержат небольшое число атомов на примитивную ячейку. В случае сложных кристаллов, а также при расшифровке нейтронотграмм, снятых на порошке, эффективность вариационной процедуры существенно зависит от выбора начальной структуры. Другая трудность в использовании вариационного метода определения магнитной структуры состоит в неоднозначности данной процедуры. Действительно, выбирая разные пробные структуры, можно получить разные варианты магнитных структур, для которых интенсивности магнитных рефлексов либо совпадают, либо дают близкие значения для R-фактора.

Чтобы избежать указанных выше трудностей при расшифровке магнитных структур в TbCo₅, воспользуемся таблицей магнитных мод (см. табл. 2). Знание магнитных мод позволяет перечислить все возможные в данном соединении магнитные структуры. Для этого в соответствии с работой [5] необходимо перебрать все возможные варианты смешива-

ния магнитных мод в рамках каждого неприводимого представления (2). Число возможных вариантов определяется числом подгрупп парамагнитной группы исходной фазы $D_{6h} \cdot 1'$, где $1'$ — операция обращения спина.

При определении магнитной структуры $TbCo_5$ при 500 и 4,2 К в качестве пробных структур в вариационной процедуре брались последовательно все возможные варианты смешивания магнитных мод [5]. Для каждого варианта магнитной структуры проводилась процедура минимизации R -фактора по модулям магнитных моментов атомов, расположенных в узлах позиций 1(a), 2(c) и 3(g). В качестве примеров в табл. 3 приведены расчетные интенсивности и значения R -фактора для 3 вариантов магнитных структур.

Таблица 2

Магнитные моды для атомов позиций 1(a), 2(c), 3(g) группы D_{6h} ($K=0$)

Представ- ления	1(a)	2(c)		3(g)		
	1	1	2	1	2	3
τ_3	001	001	001	001	001	001
τ_5	—	—	—	100	010	$\bar{1}\bar{1}0$
τ_6	—	001	001	—	—	—
τ_7	—	—	—	120	$2\bar{1}0$	$1\bar{1}0$
τ_9	$\bar{V}10$	$\bar{V}10$	$\bar{V}10$	$1W0$	200	$\bar{V}3\bar{1}0$
	$VU0$	$VU0$	$VU0$	$\bar{V}3V0$	$2\bar{2}0$	$\bar{1}\bar{V}30$
τ_9	—	—	—	$\bar{V}00$	020	$WW0$
	—	—	—	$\bar{W}00$	020	$VV0$
τ_{11}	—	—	—	001	$00\bar{1}$	$00\bar{U}$
	—	—	—	$00U$	001	$00\bar{1}$
τ_{12}	—	$V\bar{0}\bar{U}$	$VU0$	—	—	—
	—	$V10$	$V\bar{1}0$	—	—	—
		$U=2-\sqrt{3}$				
		$V=1-\sqrt{3}$				
		$W=1+\sqrt{3}$				

Вариант 1. Магнитная структура описывается модами неприводимого представления τ_3 и соответствует ферромагнитному упорядочению магнитных моментов, направленных вдоль оси z .

Вариант 2. Магнитная структура описывается модами неприводимого представления τ_9 с коэффициентами смешивания мод $(C_1, (2+\sqrt{3})C_1)$ для мод на позиции 1(a); $(C_2, (2+\sqrt{3})C_2)$ для мод на позиции 2(c) и (VC, WC) и $(C, (2+\sqrt{3})C)$ для мод представлений τ_9 и τ_9 соответственно на позиции 3(g). Магнитная структура — ферромагнетик с направлением магнитных моментов атомов вдоль оси x . Процедура нахождения типов смешивания мод описана в [11].

Вариант 3. Магнитная структура описывается модами неприводимого представления t_9 . В отличие от варианта 2 эта структура соответствует ферримагнитному упорядочению магнитных моментов, направленных вдоль оси x . Соответствующие коэффициенты смешивания мод совпадают с вариантом 2 с точностью до замены коэффициента C на $-C$.

Как видно из табл. 3, хорошая сходимость расчетных интенсивностей с наблюдаемыми в низко- и высокотемпературной областях достигается для случая, когда магнитные моменты всех атомов в позициях 2(c), 3(g) параллельны между собой и антипараллельны магнитному моменту атома, расположенного в позиции 1(a). При этом в низкотемпературной области (4,2—390 К) магнитные моменты параллельны базисной плоскости, а в высокотемпературной ($T > 415$ К) — оси c .

Таблица 3

Наблюдаемые и расчетные (для разных вариантов магнитных структур) интенсивности рассеяния нейтронов

HKL	$T=4,2\text{ K}$ I_h^M , б/ф. ед.	I_p , б/ф. ед.			$T=500\text{ K}$ I_h^M , б/ф. ед.	I_p , б/ф. ед.		
		Варианты магнитных структур				Варианты магнитных структур		
		1	2	3		1	2	3
100	670	619	94	610	436	436	94	52
001	249	5	8	259	0	0	8	30
101	345	340	4	345	42	55	4	47
110	50	53	15	48	10	14	15	5
200	25	148	182	26	0	2,5	182	6,9
+								
111								
002	0	0	84	0,5	0	0	84	0
201	278	43	126	297	143	168	26	23
102	192	141	33	216	16	16	33	18
R	—	39%	97%	6,4%	—	7%	91%	86%

Таким образом, в указанных областях температур соединение TbCo₅, как и предполагалось в работе [1], является коллинеарным ферримагнетиком. Приведенный анализ полностью отвергает гипотезу [2] о неколлинеарности магнитных моментов в редкоземельных подрешетках соединений со спиноориентационным переходом, подобных TbCo₅, возникающей в области высоких температур. Следует заметить, что предполагаемая в [2] новая магнитная структура отличается от магнитной структуры низкотемпературной области трансляционными параметрами. Для этой структуры размер элементарной ячейки вдоль оси c должен быть удвоен. Последнее обстоятельство неизбежно должно было бы привести к появлению на нейтронограммах рефлексов с дробными индексами, что не наблюдается в эксперименте.

Вследствие конкуренции сил обмена и анизотропии разориентация векторов намагниченностей редкоземельной и кобальтовой подрешеток в соответствии с [12] должна возникать лишь в центре переходной области. Однако величина ее, как показал анализ результатов, в настоящем случае, очевидно, мала — не превосходит 10—15°, что находится в пределах чувствительности эксперимента.

Институт физики металлов
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
29 февраля 1980 г.;
в окончательном варианте —
14 января 1981 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко А. С., Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П. и др. Влияние магнитной анизотропии на температурную зависимость намагниченности некоторых соединений типа RCO_5 . — ЖЭТФ, 1975, **69**, с. 1743–1752.
 2. Ohkoshi M., Kobayashi H., Katayama T., Hirano M., Tsushima T. Spin reorientation in $DyCo_5$. — Physica, 1977, **86–88 B**, p. 195–196.
 3. Lemaire R., Schweizer J. Structures magnetiques des composés intermetalliques $CeCo_5$ et $TbCo_5$. — J. Phys., 1967, **28**, p. 216–220.
 4. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Петров С. В., Сыромятников В. Н. Теорико-групповой подход к расшифровке нейтрограмм для определения магнитной структуры кристалла. I. Определение магнитной решетки. — ФММ, 1979, **47**, вып. 2, с. 231–246.
 5. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Петров С. В., Сыромятников В. Н. Теорико-групповой подход к расшифровке нейтрограмм для определения структуры кристалла. II. Определение магнитной структуры кристалла. — ФММ, 1979, **47**, вып. 3, с. 455–463.
 6. Cable J. W., Koehler W. C., Wollan E. O. Magnetic Order in Rare—Earth Intermetallic Compounds. — Phys. Rev., 1964, **136A**, p. 240–242.
 7. Moon R. M. Distribution of Magnetic Moment in Hexagonal cobalt. — Phys. Rev., 1964, **136 A**, p. 195–202.
 8. Вохмянин А. П., Дорофеева М. Б., Протасов В. И., Келарев В. В. Использование ЭВМ «Наири-2» при анализе магнитной структуры веществ с произвольной атомной структурой по данным нейтронной дифракции. — В кн. Физика металлов и их соединений, ВЗ, Свердловск, УрГУ, 1975, с. 43–48.
 9. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975, с. 190.
 10. Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев: Изд. АН УССР, 1961, 102 с.
 11. Найш В. Е., Сыромятников В. Н. О возможных изменениях симметрии кристаллов при структурных фазовых переходах. — Кристаллография, 1977, **22**, с. 7–13.
 12. Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В. Феноменологическая теория магнитной анизотропии соединений RCO_5 . — ФТТ, 1974, **16**, с. 485–489.
-

УДК 669.3'24'71'74:620.186.1

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ РАЗВИТИЯ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ МЕДЬ—НИКЕЛЬ—АЛЮМИНИЙ—МАРГАНЕЦ

Л. С. Анарова, В. И. Езерский, А. Д. Коротаев

Методом дифракционной электронной микроскопии изучена последовательность развития распада, особенности морфологии и распределения вторичных фаз в сплавах Cu—Ni—Al—Mn различного состава. Показано, что независимо от объемной доли второй фазы при $T < T_s$ на ранних стадиях распада на электронограммах обнаруживаются сателлиты и периодический контраст на микрофотографиях. Появлению указанных структурных эффектов предшествует появление сверхструктурных рефлексов от стабильной фазы Ni_3Al . На более поздних стадиях распада наблюдается случайное в сплавах с невысокой объемной долей фазы и упорядоченное вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ матрицы распределение частиц Ni_3Al . Обсужден механизм распада в исследуемых сплавах.

Вопрос о механизме распада в сплавах с сателлитами и выделением атомно-упорядоченной фазы в [1—7] предполагается существенно различным. Так, в [1, 2, 6] из фактов экспериментального обнаружения случайного распределения частиц Ni_3Al , Fe_2Be на стадии распада, предшествующей формированию квазипериодической структуры, делается вывод о выделении новой фазы в сплавах Ni—Al, Fe—Be механизмом зарождения и роста. С другой стороны, в [2, 4] отмечается формирование квазипериодической структуры с выделением атомно-упорядоченной фазы по механизму спинодального распада [8, 10].

Альтернативным механизмом [4, 5] распада является развитие гомогенного упорядочения в матрице с образованием метастабильной сверхструктуры и последующим спинодальным распадом в последней.

Вопрос о том, какой из указанных выше механизмов образования новой фазы реализуется в конкретных сплавах с квазипериодической структурой, может быть решен лишь на основании изучения ранних стадий распада и выяснения всей последовательности развития фаз. В настоящей работе такое исследование проведено на сплавах Cu—Ni—Al—Mn различного состава (см. таблицу).

Химический состав исследуемых сплавов, вес. %

№ сплава	Cu	Ni	Al	Mn
1	79	15	3	3
2	79,8	15	2,2	3
3	80,3	15	1,7	3
4	80,8	15	1,2	3
5	73,5	21	2,5	—

Кинетика структурных изменений в сплавах 1—5 исследовалась методом электронной микроскопии в тонких фольгах после закалки от 950°C и последующего старения при $400\text{—}750^\circ\text{C}$. В зависимости от температуры время отпуска изменялось от 30 с до 10 ч. Поскольку при низких температурах ($400\text{—}500^\circ\text{C}$) старения структурные эффекты распада не

обнаруживались на начальных стадиях, к изучению последних была применена методика измерения электросопротивления ρ с помощью двойного моста Томпсона при комнатной температуре на проволочных образцах диаметром 1 мм.

Качественно последовательность развития распада во всех сплавах оказывается аналогичной: в процессе отпуска в условиях низкой диффузионной подвижности атомов ($T=400^\circ\text{C}$) на начальных стадиях старения при временах старения до 40 ч в сплавах 3—4 с малой объемной долей выделяющейся фазы и до 3 ч в сплаве 1 с высокой объемной долей фазы прямых структурных эффектов распада не обнаруживается.

Весьма слабые сверхструктурные отражения от ГЦК фазы, упорядоченной по типу Li_2 , в сплаве 4 появляются лишь после отпуска в течение $t=44$ ч, и в сплаве 1 — после отпуска $t=3$ ч. При этом на микрофотографиях виден слабый деформационный контраст от выделяющейся фазы.

Изучение кинетики изменения электросопротивления показывает, что до появления структурных эффектов превращения снижение ρ для сплава 4 достигает $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 25\%$ и близко к максимальному эффекту изменения ρ (рис. 1, кривая 1). В сплаве 1 ранние стадии распада сопровождаются не снижением, а повышением ρ (рис. 1, кривая 2). И в этом случае появлению сверхструктурных отражений (на кривых рис. 1 этот момент отмечен стрелкой) предшествует значительное изменение ρ .

Аналогичные эффекты обнаруживаются при 500°C (рис. 1, кривые 3, 4). В этом случае в сплавах 1, 4 сверхструктурные отражения найдены соответственно после отпуска в течение $t=5$ мин и $t=30$ мин.

После старения сплавов 1, 4 соответственно в течение 5 и 65 ч ($T=400^\circ\text{C}$) на электронограммах появляются чрезвычайно слабые диффузные сателлиты (рис. 2а) и периодический контраст (рис. 2б). Достаточно четкие, высокой интенсивности сателлиты и периодический контраст наблюдаются после отпуска в течение 100 ч для сплава 4 и $t=18$ —20 ч для сплава 1 (рис. 2в—г).

Изложенные выше результаты свидетельствуют о значительном развитии процессов распада до появления сателлитов и периодического контраста. Непосредственно разрешить частицы Ni_3Al в темном поле удастся лишь после отпуска при 500°C сплава 1 в течение 25 ч и сплава 4 в течение 100 ч (рис. 2д). Размер частиц Ni_3Al при этом оказывается порядка $d \sim 4$ нм. Измерение временной зависимости периода модуляции показывает (рис. 3), что в момент обнаружения сателлитов значения L оказываются одного порядка во всех сплавах, хотя скорость роста L выше в сплавах с более высоким содержанием Al.

В сплаве 5 не удается закалить однофазное состояние: в закаленных фольгах имеют место аналогичные найденным на ранних стадиях рас-

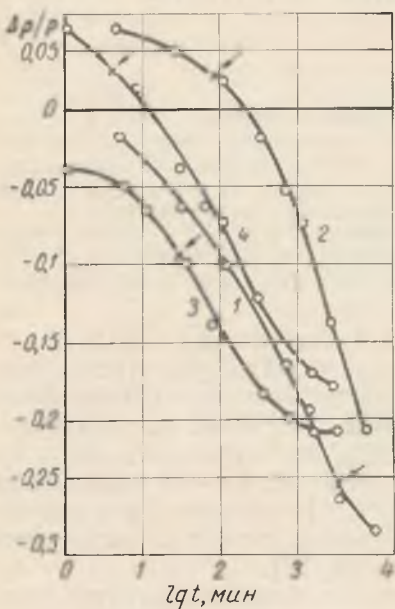


Рис. 1. Изменение $\Delta\rho/\rho$ со временем старения для сплава 1 (кривые 2— 400°C , 4— 500°C), для сплава 4 (кривые 1— 400°C , 3— 500°C).

пада в сплавах 1—5 слабые сверхструктурные отражения. Высокодисперсные выделения Ni_3Al размером 5 нм в сплаве 5 удается обнаружить в темном поле уже после отпуска в течение 5 ч при 500°C . При этом наблюдается достаточно четкое выстраивание выделений вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ матрицы (рис. 4).

Таким образом, последовательность развития распада во всех рассмотренных сплавах аналогична. А именно, появлению сателлитов и полосчатого контраста предшествуют сверхструктурные отражения от стабильной для изучаемых сплавов фазы типа Ni_3Al . Последняя, по-видимому, легирована медью и марганцем, поскольку параметр решетки γ' .

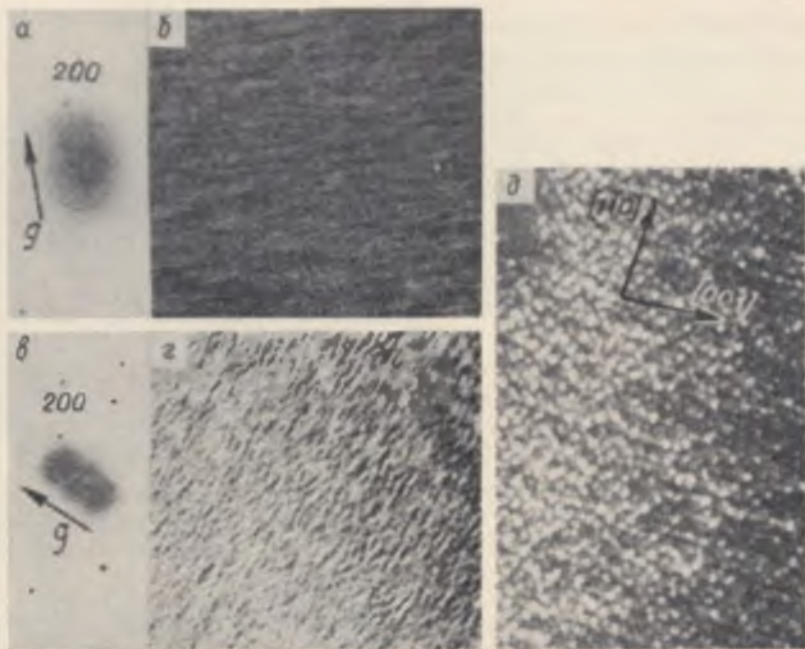


Рис. 2. Микроструктура сплавов и сателлиты на различных стадиях старения:

a, б — 400°C , 65 ч, сплав 4; *в, г* — 400°C , 180 ч, сплав 4; *д* — 500°C , 100 ч, сплав 1, $\times 88\,000$.

фазы в сплавах Cu—Ni—Al—Mn $a_{\gamma'} = 0,3590$ нм существенно отличается от значения $a = 0,3565$ нм для Ni_3Al .

Поскольку во всех сплавах до появления сателлитов и полосчатого контраста наблюдаются сверхструктурные отражения, а значит, имеются частицы вполне сформировавшейся фазы Ni_3Al , маловероятно, чтобы выделение этой фазы протекало по механизму спинодального распада. Изучение пространственного распределения частиц на поздних стадиях распада при $600\text{—}660^\circ\text{C}$ не противоречит этому предположению.

Оказалось, что после старения при этих температурах в течение $t \leq 5$ мин в изучаемых сплавах обнаруживаются четкие сателлиты и периодический контраст, аналогичные представленным на рис. 2*в—г* после длительного старения при $400\text{—}500^\circ\text{C}$. На более поздних стадиях распада пространственное распределение частиц Ni_3Al в сплавах с различным содержанием Al качественно различно. В сплавах с высокой объемной долей частиц Ni_3Al сначала обнаруживается наличие некоторого порядка в их распределении — короткие ряды частиц (рис. 5*а*). С увеличени-

ем времени отпуска происходит развитие порядка между рядами с одновременным формированием стержнеподобных частиц путем срастания равноосных частиц в рядах. При больших временах отпуска в сплаве 1 значительная доля частиц имеет форму стержней и имеет место четкий порядок между рядами стержней (рис. 5б). Таким образом, последовательность развития пространственного упорядочения частиц в сплаве 1 находится в соответствии с предсказываемой в модели [6, 11, 12] упругого взаимодействия выделений. С уменьшением объемной доли второй фазы в сплаве 4 структурные эффекты (четкие сателлиты и полосчатый контраст) оказываются на ранних стадиях распада при 600—660° С, $t \leq 3$ мин аналогичными рассмотренным выше. Но на более поздних

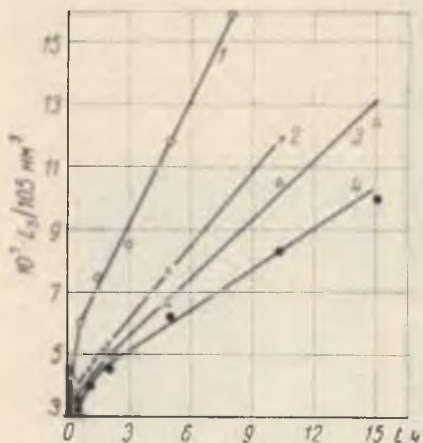


Рис. 3. Изменение периода модуляции L со временем старения при $T=500^\circ\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам сплавов.

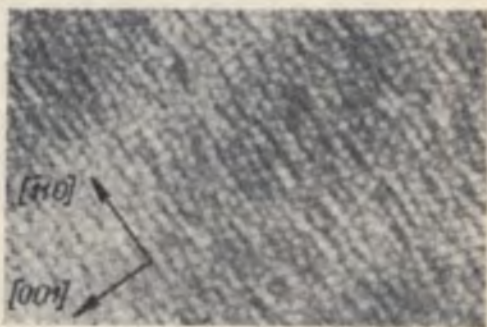


Рис. 4. Микроструктура сплава 5 после старения при 500° С, 5 ч (темное поле); $\times 90\,000$.

стадиях имеет место случайное распределение частиц (рис. 5в), которое с увеличением времени старения изменяется к квазипериодическому.

Эти результаты еще раз убедительно свидетельствуют об определяющей роли объемной доли второй фазы в развитии пространственного упорядочения частиц в матрице. Отметим также следующее. Известно, что в [2—5, 13] наличие периодического контраста рассматривается как свидетельство наличия в сплавах периодических неоднородностей состава, имеющих форму стержней. Между тем, как следует из факта обнаружения сверхрефлексов на стадии периодического контраста и сателлитов, во-первых, имеется полностью сформировавшаяся фаза в полном соответствии с представленными [22, 23] об образовании трехмерно-модулированных комплексов в сплавах с сателлитами. Во-вторых, в соответствии с [6], как видно из рис. 2д, 4, 5а, на этой стадии частицы фазы имеют равноосную форму, тогда как частицы в форме стержней возникают на более поздних стадиях распада в результате объединения (срастания) равноосных выделений. Наконец, в-третьих, представленные выше данные для сплава 4 показывают, что не только сателлиты [14—17], но и периодический контраст может наблюдаться при случайном распределении мелкодисперсных выделений высокой плотности. Как отмечалось в [18, 19], периодический контраст на микрофотографиях, равно как и появление сателлитов на электронограммах, связан с модуляцией упругих смещений атомных плоскостей матрицы. Действительно, вследствие анизотропии упругих свойств матрицы максимальные упругие сме-

щения атомных плоскостей будут происходить в направлении $\langle 100 \rangle$. При наличии высокой плотности выделений, сильного действующего отражения и вторичной дифракции контраст от отдельных частиц перекрывается, что дает регулярный полосчатый контраст [18, 19].

При исследовании морфологии выделений вторичных фаз на поздних стадиях распада обнаружилось, что в сплаве 2 объединения равноосных частиц в стержни не наблюдалось, хотя объемная доля выделений лишь незначительно снижалась по сравнению со сплавом 1 и сохранялся высокий порядок в распределении частиц в рядах и между рядами. Поэтому было предположено, что объединение частиц в рядах в стержни



Рис. 5. Развитие квазипериодической структуры в сплавах 1 (а, б); 4 (в) при 600°С: а — 1, б — 30, в — 5 ч; $\times 41\,000$.

определяется не только объемной долей фазы и упругим взаимодействием выделений, но и состоянием матрицы, либо поверхностной энергией выделений. В этой связи был приготовлен сплав 5, в котором увеличением содержания Ni предполагалось практически весь Al связать в выделениях Ni_3Al , так что объемная доля этой фазы оказывается даже выше, нежели в сплаве 1. Тем не менее, как видно из рис. 6, при высокой степени порядка частиц в рядах и между ними объединения равноосных выделений в стержни не происходит. Аналогичные данные были получены нами в [18] на сплавах Co—Ni—Ti, Co—Ni—Ti—Al. По-видимому, в соответствии с [12] действительно в изменении морфологии выделений в сплавах с квазипериодической структурой существенное значение играет состав матрицы двухфазных сплавов.

Можно предполагать, что в сплавах 1,5 не удастся обнаружить случайного распределения выделений не вследствие отличного от реализующего в сплаве 4 механизма распада, а в результате более высокой объемной доли второй фазы. Если это действительно так, то с уменьшением объемной доли фазы в результате повышения температуры старения в сплавах 1,5 может быть получена последовательность изменения пространственного распределения, найденная в сплаве 4 при 600—660°С.

Действительно, это было подтверждено при старении сплава 1 при 710°C . Оказалось, что после отпуска в течение $t = (30-60)$ с имеет место четкий полосчатый контраст, после отпуска в течение $t = 3$ мин — случайное распределение частиц, тогда как после старения в течение $t = (10-60)$ мин обнаруживаются аналогичные представленным на рис. 5а ряды частиц и беспорядок между рядами.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных результатов на сплавах Cu-Ni-Al-Mn различного состава свидетельствует о том, что при наличии аналогичных структурных факторов — сателлитов и полосчатого периодического контраста на ранних стадиях распада — на более поздних может наблюдаться как случайное распределение частиц второй фазы (сплавы с невысокой объемной долей фазы), так и упорядоченное вдоль $\langle 100 \rangle$ распределение выделений. Эти данные не согла-

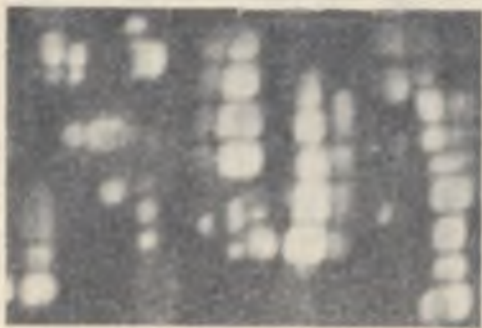


Рис. 6. Квазипериодическая структура в сплаве 5 после старения при 660°C , 50 ч; $\times 32\,000$.

суются со сложившимися в зарубежной литературе представлениями [2—5, 13], согласно которым сателлиты и периодический контраст рассматриваются как свидетельство образования на ранних стадиях распада периодических неоднородностей состава.

Теоретически [21—24] показано, что указанные структурные эффекты возможны при образовании в сплавах трехмерно-модулированных комплексов, механизм развития которых отличается от рассмотренного в теории спиноподального распада. Следовательно, как показано в [6], сам факт обнаружения не только сателлитов,

но и периодического контраста не может служить свидетельством развития распада в сплавах по спиноподальному механизму.

До недавнего времени предполагалось [1—3, 5], что таким критерием может служить характер пространственного распределения частиц вторичных фаз на более поздних стадиях распада. А именно, согласно теории спиноподального распада [8—10], с течением времени в сплавах со спиноподальным механизмом выделения новой фазы доминирующей становится гармоника с критической длиной волны, так что к моменту формирования частиц фазы последние должны быть пространственно упорядочены. Поэтому случайное распределение частиц в сплавах, ранние стадии распада в которых характеризуются наличием сателлитов и полосчатого периодического контраста на микрофотографиях, рассматривалось в [1, 2] как однозначное свидетельство механизма зарождения и роста новой фазы, исключающих механизм спиноподального распада.

Однако позднее с учетом нелинейных членов в свободной энергии сплавов теоретически было показано [25—27], что периодичность не является необходимым следствием спиноподального распада. По-видимому, изучение дифракционных эффектов и морфологии выделяющейся фазы не дает возможности различать механизм распада в сплавах.

В этой связи представляет интерес исследование влияния условий зарождения новой фазы на закономерности пространственного распределения частиц. С этой целью нами по методике [18, 20] были определены значения температуры T_s , выше которой в изучаемых сплавах об-

наруживаются все признаки [2, 8] наличия энергетического барьера зарождения новой фазы — появление свободных от выделений приграничных зон, наличие значительного инкубационного периода зарождения новой фазы при закалке от температуры гомогенизации непосредственно к температуре старения (без промежуточной закалки в воде); гетерогенное зарождение фазы на дислокациях, так что при $T > T_s$ в деформированных образцах новая фаза выделяется преимущественно на дислокациях. При $T < T_s$ границы зерен, дислокации, особенности закалки не оказывают никакого влияния на последовательность развития распада и распределения частиц, то есть при $T < T_s$ образование новой фазы происходит либо безбарьерно, либо с преодолением энергетически не фиксируемого барьера зарождения.

Было показано, что значение T_s для сплавов 1, 2, 3, 4 равны соответственно 740, 720, 710, 690° С.

Таким образом, изменение пространственного распределения выделений на ранних стадиях распада с повышением температуры старения до 600—660° С (сплав 4) и 710° С (сплав 1) не связано с изменением условий зарождения новой фазы и полностью обусловлено изменением объемной доли последней. Специальное исследование показало, что при изменении условий зарождения, в частности, при $T = 750^\circ \text{C}$ для сплава 1, на поздних стадиях распада наблюдается пространственное упорядочение частиц, так что переход к барьерному зарождению новой фазы приводит скорее к количественному, нежели качественному изменению морфологии распада.

Сибирский физико-технический
институт имени В. Д. Кузнецова

Поступила в редакцию
16 марта 1979 г.
в окончательном варианте —
10 апреля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ardell A. S., Nickolson R. B., Eshelby I. D. On the modulated structure of aged Ni—Al alloys. — *Acta Met.*, 1966, 14, p. 1295—1309.
2. Laughlin D. E., Cahn J. W. Spinodal decomposition in agehardening copper-titanium alloys. — *Acta Met.*, 1975, 23, p. 329—335.
3. Laughlin D. E. Spinodal decomposition in Nickel-titanium alloys. — *Acta Met.*, 1976, 24, p. 53—59.
4. Laughlin D. E., Cahn J. W. Ordering in Copper-Titanium Alloys. — *Met. Trans.*, 1974, 5, p. 972—974.
5. Datta A., Soffa W. A. The structure and properties of age hardened Cu—Ti alloys. — *Acta Met.*, 1976, 24, p. 987—998.
6. Тяпкин Ю. Д. Structural transformations during aging of metal alloys. — *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1977, 7, p. 209—237.
7. Кокорин В. В., Чунстов К. В. В кн.: Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по упорядочению атомов и его влиянию на свойства сплавов. Томск: ТГУ, 1976, с. 1.
8. Cahn J. W. On spinodal decomposition. — *Acta Met.*, 1961, 9, p. 795—801; 1963, 10, p. 179—183.
9. Cahn J. W. The later stages of spinodal decomposition and the beginnings of particle coarsening. — *Acta Met.*, 1966, 14, p. 1685—1692.
10. Cahn J. W. The spinodal decomposition. — *Trans AIME*, 1968, 242, p. 166—172.
11. Hornbogen E., Roth M. Die Verteilung kohärenter Teilchen in Nickellegierungen. — *Zs. Metallkunde*, 1967, 58, p. 842—855.
12. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: — Наука, 1974, 384 с.
13. Beitler E. P., Thomas G. The structure and properties in spinodally decomposed Cu—Ni—Fe alloys. — *Acta Met.*, 1970, 18, p. 347—359.
14. Кокорин В. В., Лясоцкий И. В., Тяпкин Ю. Д., Чунстов К. В. Рассеяние рентгеновских лучей и электронов кристаллами со скоррелированной системой частиц второй фазы. — *ФММ*, 1977, 43, вып. 3, с. 629—639.
15. Тяпкин Ю. Д., Евтушенко Т. В., Травина Н. Т., Джибути М. В. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей сплавами с модулированной структурой. — В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургия, 1972, с. 82—91.

16. Кокорин В. В., Чунистов К. В. Рассеяние рентгеновских лучей аперiodической «модулированной» структурой. — ФММ, 1969, 27, вып. 5, с. 804—811.
 17. Чунистов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. Киев: Наукова думка, 1975, 231 с.
 18. Коротаев А. Д. Атомные перераспределения и свойства дисперсионно-твердеющих и упорядочивающихся сплавов: Докт. дисс., Томск: СФТИ, 1974, 326 с.
 19. Коротаев А. Д., Назаров Ю. К., Дижур Л. М. Исследование морфологии и кинетики распада сплавов Co-Ni-Ti . — Изв. вузов, Физика, 1972, 12, с. 123—139.
 20. Коротаев А. Д., Назаров Ю. К., Теремило Г. П. Некоторые вопросы распада и развития модулированной структуры в области стабильности когерентной фазы. — ФММ, 1972, 33, вып. 5, с. 969—977.
 21. Тяпкин Ю. Д., Ерошенко И. Г. Г. О трехмерно-периодической модулированной структуре в сплавах типа тикональ и о структуре типа альни. — ДАН СССР, 1967, 173, № 6, с. 1309—1312.
 22. Джибути М. В., Тяпкин Ю. Д. О трехмерно-периодической модулированной структуре в стареющем сплаве Fe-Be . — Кристаллография, 1968, 13, с. 307—321.
 23. Тяпкин Ю. Д., Георгиев М. Н., Джибути М. В. Модель трехмерно-модулированного комплекса для объяснения рентгенограмм с сателлитами. — ДАН СССР, 1969, 186, 2, с. 316—322.
 24. Ганжула Н. Н., Гунько Л. П., Кокорин В. В., Чунистов К. В. Особенности дефектной структуры состаренного сплава Co-Be . — Укр. физ. журнал, 1975, 20, с. 1217—1321.
 25. Langer J. S. Statistical theory of metastable states. — Ann. Phys. (N. Y.), 1969, 54, p. 258—275.
 26. Langer J. S., Bar-On M. Theory of early-stage spinodal. — Ann. Phys. (N. Y.), 1973, 78, p. 421—452.
 27. Langer J. S. Statistical methods in the theory of spinodal decomposition. — Acta Met., 1973, 21, p. 1649—1659.
-

УДК 669.3 : 669 — 176

ТРЕХМЕРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РАЗВИТИЯ ТЕКСТУРЫ ХОЛОДНОКАТАНОЙ МЕДИ

А. А. Брюханов, В. В. Усов, В. Е. Поповкин

Изучалось развитие текстуры холодной прокатки листов меди с помощью трехмерных функций распределения ориентаций (ФРО). Они получены в виде рядов по обобщенным сферическим симметричным функциям со степенью разложения $l=22$ для листов с обжатиями 60 и 95%. Исходными данными служили нормированные значения интенсивности полных прямых полюсных фигур $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$. Функции распределения ориентаций представляют собой непрерывные распределения ориентировок от $(013)[831]$ до $(131)[2\bar{1}1]$ и от $(011)[2\bar{1}1]$ до $(112)[1\bar{1}1]$ с максимумами вблизи указанных идеальных ориентировок соответственно для листов с обжатиями 60 и 95%. Ограниченное число членов ряда при расчете ФРО не позволяет с достаточной надежностью определить объемное содержание ориентировок. С этой целью дополнительно привлечены данные гармонического анализа экспериментальной анизотропии упругих свойств. Они позволяют из всего непрерывного набора ориентировок выделить те, которые ответственны за реальную анизотропию модуля Юнга. Показано, что текстура медных листов с обжатием 60% в общем может быть описана комбинацией ориентировок $(013)[831]$ 46,5% + $(131)[2\bar{1}1]$ 53,5%, а листов с обжатием 95% — комбинацией идеальных ориентировок $(011)[2\bar{1}1]$ 52% + $(112)[1\bar{1}1]$ 48%.

Трехмерные функции распределения ориентаций (ФРО), применяемые для описания текстур, обычно получают в виде разложения в ряды по обобщенным сферическим функциям [1]. Ограниченное число членов ряда при расчете ФРО не позволяет с достаточной надежностью выделить из непрерывного распределения ориентировок главные, которые можно было бы считать идеальными.

Эта цель может быть достигнута путем привлечения к данным, получаемым из скелетных линий ФРО, результатов гармонического анализа экспериментально определенной анизотропии упругих свойств изучаемых металлических материалов [2].

Такой подход к изучению текстур представляется перспективным, так как он позволит из всего непрерывного набора ориентировок выделить те, которые ответственны за реальную анизотропию физико-механических свойств текстурованных металлов и сплавов. В данной работе изучалось развитие текстуры прокатки в листах электролитической меди методами анализа ФРО и анизотропии модуля Юнга.

Обычно входящие в формулы для расчета ФРО присоединенные полиномы Лежандра P_l^n и функции P_l^{mn} представляются в виде рядов Фурье с табулированными коэффициентами [1, 3, 4]. Однако большое количество коэффициентов (~ 8000 для P_l^{mn}) и сложность ввода в ЭВМ таких объемных числовых массивов могут служить дополнительными источниками трудноопределимых ошибок.

Для расчета P_l^n воспользуемся формулой, приведенной в работе [3]:

$$P_l^n(x) = K_l^n (1-x^2)^{\frac{n}{2}} \frac{1}{2^{l^n}} \sum_{j=0}^{1/2(l-n)} (-1)^j C_l^j \frac{(2l-2j)!}{(l-n-2j)!}, \quad (1)$$

где $C_l^j = \frac{l!}{j!(l-j)!}$ — биномиальные коэффициенты.

В работе [4] предложена формула для расчета коэффициентов a_l^{mns} разложения в ряд Фурье функций P_l^{mn} в виде

$$a_l^{mns} = (-1)^s \frac{m-n}{2} P_l^{ms}(0) P_l^{sn}(0). \quad (2)$$

Для расчета $P_l^{ms}(0)$ и $P_l^{sn}(0)$ можно воспользоваться представлением функций с помощью биномиальных коэффициентов

$$P_l^{mn}(x) = K_l^{mn} (1-x)^{-\frac{n-m}{2}} (1+x)^{-\frac{n+m}{2}} \frac{d^{l-n}}{dx^{l-n}} \sum_{i=0}^l x^i \sum_{i+j=k} (-1)^i C_{l-m}^i C_{l+m}^j,$$

где $C_a^b = \frac{a!}{b!(a-b)!}$ — биномиальные коэффициенты. Тогда

$$P_l^{mn}(0) = K_l^{mn} \frac{1}{(l-n)!} \sum_{i=0}^{l-n} (-1)^i \frac{(l-m)! (l+m)!}{i! (l-n-i)! (l-m-i)! (m+n-i)!} \quad (3)$$

Несложная оценка позволяет заключить, что расчет на ЭВМ $P_l^n(x)$ и a_l^{mns} по формулам (1) — (3) занимает не больше времени, чем с использованием табулированных коэффициентов, но значительно экономит память. Расчет этих величин производится одновременно с расчетом ФРО и занимает не более 1% времени всех вычислений.

Предварительно отожженные полосы меди толщиной 3 мм прокатывались при комнатной температуре на стане с диаметром валков 140 мм небольшими (~5%) обжатиями до 60 и 95% по толщине. Из полученных листов вырезались круглые образцы для рентгеновских исследований текстуры. Кривые полюсной плотности снимались в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре УРС-50ИМ. По полученным кривым строились по три полных прямых полюсных фигуры (ПФ) от плоскостей $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$ [5]. Затем путем усреднения трех ПФ для каждого типа плоскостей по четырем квадрантам были получены ПФ, которые приведены на рис. 1. Нормированные значения интенсивностей через каждые 5° по углам α и β полюсных фигур служили исходными данными для вычисления ФРО. Они получены в виде рядов по обобщенным симметричным сферическим функциям со степенью разложения $l=22$. Отрицательные величины, которые возникают из-за конечного числа членов разложения, составляют 20% от максимальной величины, что определяет пределы погрешности расчета. Рассчитанная нами ФРО меди, прокатанной до 60% обжатия, представлена на рис. 2. Коэффициенты C_l^{mn} разложения ФРО в ряд по обобщенным сферическим функциям приведены в таблице.

Функция распределения ориентаций меди, деформированной холодной прокаткой до 95% обжатия, в общем совпадает с полученной авторами [6] и поэтому здесь не приводится. Ее скелетная линия представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 2, ФРО меди, прокатанной до 60% обжатия, не может быть описана лишь одной скелетной линией. Анализ ФРО с использованием перехода от углов Эйлера к индексам Миллера [7] позволяет заключить, что текстура в общем может быть описана разбросом ориентировок от $(013)[831]$ до $(131)[211]$ с максимумами вблизи указанных ориентировок (углы Эйлера $\varphi_1=21,6^\circ$; $\Phi=18,3^\circ$; $\varphi_2=7^\circ$ и $\varphi_1=25,4^\circ$; $\Phi=72,4^\circ$; $\varphi_2=18^\circ$ соответственно). То есть основными компонентами текстуры холоднокатаной до 60% обжатия меди являются $(131)[211]$ и $(013)[831]$. Различие в максимальных значениях ФРО вблизи указанных идеальных ориентировок находится в пределах погрешности, обусловленной конечным числом членов разложения при

расчете ФРО. Как было показано в [8], анизотропия модуля Юнга E листов меди, прокатанной до средних $\sim 70\%$ степеней обжатия, может быть представлена в виде ряда Фурье¹

$$\frac{1}{E} = A_0 + A_2 \cos 2\varphi + A_4 \cos 4\varphi \left(\frac{1}{E} \cdot 10^{-14} \frac{\text{м}^2}{\text{Н}} \right)$$

с коэффициентами $A_0 = +1006,0$; $A_2 = +3,0$; $A_4 = -56,0$. Сравнением отношений амплитуд гармоник ($A_2/A_4 = -0,054$) экспериментального ряда Фурье и теоретических разложений для идеальных ориентировок, найденных из ПФ, установлено, что текстура таких листов может быть описана комбинацией ориентировок $(236)[623] 65\% + (011)[211] 30\% +$

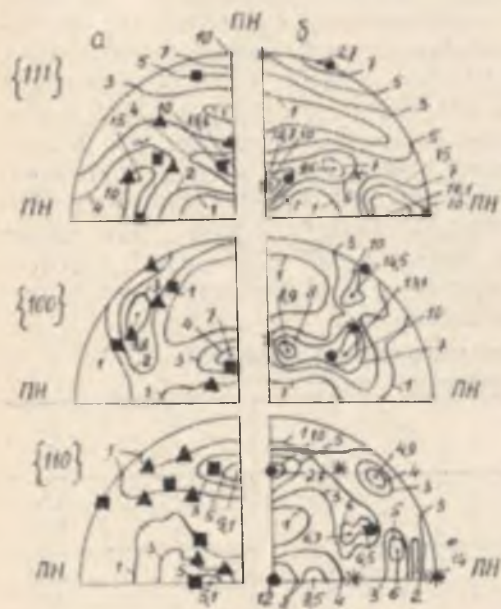


Рис. 1. Полюсные фигуры плоскостей $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$ листов меди, деформированных холодной прокаткой до 60% (а) и 95% (б) обжатия:

▲ — $(013)[831]$, ■ — $(131)[211]$, ● — $(011)[211]$,
○ — $(112)[111]$; НП — направление прокатки;
ПП — поперечное направление.

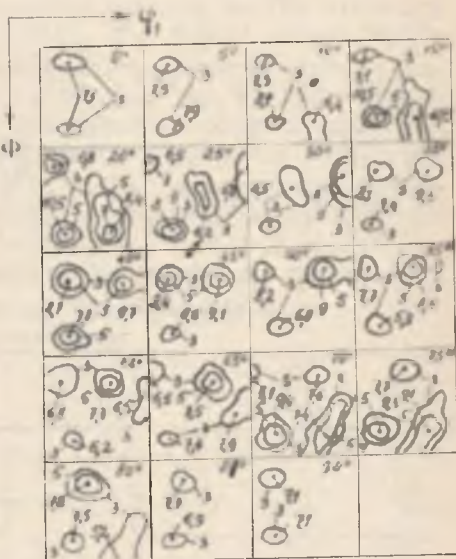


Рис. 2. Функция распределения ориентаций $f(\varphi_1, \varphi, \varphi_2)$ меди, деформированной холодной прокаткой до 60% обжатия.

$+ (001)[100] 5\%$. Амплитуды гармоник разложения в ряд Фурье теоретической модулеграммы для идеальной ориентировки $(013)[831]$, рассчитанные по [8] с учетом упругих констант меди [9], равны 880,2; 96,0; 22,8, а для идеальной ориентировки $(131)[211]$ — +925,2; -79,0; -111,2 соответственно. Сравнение этих модулеграмм с экспериментальной показывает, что объемное содержание ориентировок, найденных из ФРО, составляет 46,6 и 53,4% соответственно. Коэффициенты ряда Фурье такой комбинации идеальных ориентировок составляют 904,3; 2,5; -48,8 ($A_2/A_4 = -0,051$). Отношения амплитуд второй и четвертой гармоник для данного ряда и экспериментального имеют близкие значения. Поскольку наиболее полным и точным методом описания

¹ Ошибка в определении коэффициентов Фурье составляет 1%.

текстуры является ФРО, следует считать, что в листах меди, прокатанной до 60% обжатия при комнатной температуре, образуется текстура, которая может быть описана в основном приведенной выше комбинацией ориентировок. Эта комбинация соответствует реальной анизотропии $\frac{1}{E}$ таких листов.

Функция распределения ориентаций меди, прокатанной до 95% обжатия, представляет собой сплошной набор ориентировок от $(011)[2\bar{1}\bar{1}]$ до $(112)[11\bar{1}]$, как это видно из рис. 3. Ориентационная плотность вдоль скелетной линии не постоянна. Существует два максимума, примерно в 15 раз превышающие беспорядочное распределение вблизи указанных ориентировок ($\varphi_1=35,3^\circ$; $\Phi=45^\circ$; $\varphi_2=0^\circ$) и ($\varphi_1=90^\circ$; $\Phi=35,3^\circ$; $\varphi_2=45^\circ$), что находится в соответствии с работой [6]. Коэффициенты Фурье разложения экспериментальной модулеграммы таких листов равны 1025,0; 1,9; $-184,6$ ($A_2/A_4=-0,010$). Сравнение теоретических модулеграмм ориентировок $(011)[2\bar{1}\bar{1}]$ и $(112)[11\bar{1}]$ [8] с экспериментальной для данного случая позволяет заключить, что в листах меди, деформированных холодной прокаткой до 95% обжатия, образуется текстура, которая в основном может быть описана комбинацией ориентировок $(011)[2\bar{1}\bar{1}]$ 52% + $(112)[11\bar{1}]$ 48%. Для такой комбинации коэффициенты Фурье равны 858,6; 2,3; $-212,2$ ($A_2/A_4=-0,011$). При этом отношение амплитуд A_2/A_4 теоретическое и экспериментальное достаточно хорошо совпадают.

Коэффициенты $C_l^{\mu\nu}$ функций распределения ориентаций
холоднокатанной до 60% меди

l	ν	μ	$C_l^{\mu\nu}$	l	ν	μ	$C_l^{\mu\nu}$	l	ν	μ	$C_l^{\mu\nu}$
4	0	1	3,16	12	0	1	-8,41	16	0	1	-3,06
	2	1	2,88		2	2	0,78		2	1	0,73
	4	1	-1,22		2	2	-4,28		2	2	-1,94
6	0	1	6,35		4	1	-0,41		4	1	0,21
	2	1	2,76		4	2	1,64		4	2	1,35
	4	1	2,64		6	1	0,94		6	1	0,24
	6	1	2,31		6	2	3,38		6	2	2,60
8	0	1	-4,75		8	1	-4,85		8	1	-0,21
	2	1	-1,67		8	2	5,27		8	2	2,42
	4	1	1,42		10	1	-0,68		10	1	-0,56
	6	1	1,32		10	2	1,85		10	2	2,42
10	8	1	5,43		12	1	1,47		12	1	0,02
	0	1	3,61		12	2	2,87		12	2	-1,96
	2	1	1,74		14	1	-1,73		14	1	0,54
	4	1	-0,63		0	1	3,59		14	2	-3,64
	6	1	-2,08		2	1	2,52		16	1	0,65
	8	1	-0,99		4	1	-0,33		16	2	3,39
10	10	1	1,08		6	1	-3,08		16	2	-0,43
	0	1	3,61		8	1	-2,01				
	2	1	1,74		10	1	-0,40				
	4	1	-0,63		12	1	1,22				
	6	1	-2,08		14	1	-3,56				
	8	1	-0,99								

Продолжение таблицы

l	ν	μ	$C_l^{\mu\nu}$	l	ν	μ	$C_l^{\mu\nu}$	l	ν	μ	$C_l^{\mu\nu}$
18	0	1 2	-1,54 -1,34	20	0	1 2	3,51 0,42	22	0	1 2	-4,94 2,01
	2	1 2	-0,30 0,78		2	1 2	1,88 0,01		2	1 2	-1,76 0,93
	4	1 2	-0,15 -0,78		4	1 2	-0,25 -0,24		4	1 2	0,17 -0,13
	6	1 2	-1,01 -1,10		6	1 2	-1,34 -0,33		6	1 2	2,45 -0,93
	8	1 2	-1,87 2,17		8	1 2	-2,55 0,50		8	1 2	2,54 -0,94
	10	1 2	-0,91 3,07		10	1 2	0,74 -0,38		10	1 2	3,23 -0,60
	12	1 2	3,21 0,26		12	1 2	-1,48 0,13		12	1 2	-1,38 0,43
	14	1 2	7,24 -3,52		14	1 2	-3,81 -0,40		14	1 2	2,64 -0,55
	16	1 2	4,51 -3,40		16	1 2	-3,86 -0,69		16	1 2	3,23 -0,98
	18	1 2	-0,14 -0,58		18	1 2	-0,14 -0,03		18	1 2	0,12 0,05
					20	1 2	-3,39 -0,33		20	1 2	-5,60 1,92
									22	1 2	4,73 -1,53

Ориентировки $(011)[2\bar{1}\bar{1}]$ и $(112)[1\bar{1}\bar{1}]$, которые описывают текстуру листов с обжатием 95%, являются, по-видимому, крайними в меди.

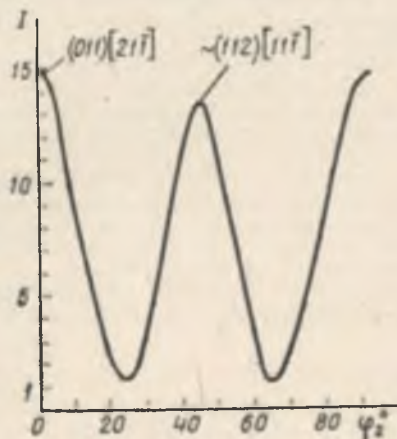


Рис. 3. Ориентационная плотность вдоль скелетной линии текстуры холодной прокатки меди, деформированной до 95% обжатия.

При средних обжатиях ($\sim 60\%$) в листах меди образуется текстура, описываемая промежуточными ориентировками, которые при увеличении обжатия приближаются к конечным. Все найденные из ФРО ори-

ентировки неплохо попадают в области повышенной полюсной плотности (см. рис 1).

ВЫВОДЫ

1. Расчет ФРО с использованием представления присоединенных полиномов Лежандра и функций P_l^{mn} с помощью биномиальных коэффициентов занимает не больше времени, чем применение табулированных коэффициентов разложения в ряды Фурье этих функций, но значительно экономит память ЭВМ и облегчает ввод данных.

2. Экспериментальный гармонический анализ анизотропии упругих свойств листов позволяет определить объемное содержание ориентировок, найденных из ФРО, соответствующее реальной анизотропии свойств.

3. Функция распределения ориентаций меди, холоднокатаной до 60% обжатия, представляет собой непрерывное распределение ориентировок от $(013)[8\bar{3}1]$ до $(131)[2\bar{1}1]$ с максимумами вблизи этих ориентировок. Текстура таких листов может быть описана комбинацией ориентировок $(013)[8\bar{3}1]$ 46,6% + $(131)[2\bar{1}1]$ 53,4%.

4. Функция распределения ориентаций меди, прокатанной при комнатной температуре с обжатием 95%, представляет собой сплошной набор ориентировок от $(011)[2\bar{1}1]$ до $\sim (112)[1\bar{1}1]$. Текстура может быть описана комбинацией идеальных ориентировок $(011)[2\bar{1}1]$ + $(112)[1\bar{1}1]$ с объемным содержанием 52 и 48% соответственно.

Одесский педагогический институт
имени К. Д. Ушинского

Поступила в редакцию
28 апреля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunge H.-J. Mathematische Methoden der Texturanalyse. Berlin: Akademie — Verlag, 1969.
2. Брюханов А. А. Общие закономерности упругой анизотропии кубических кристаллов и текстуры металлов кубической системы. Сообщение 1. Текстуры прокатки. — Изв. вузов. Физика, 1977, № 4, с. 153—165.
3. Hofsmommer O. J., Potters M. L. Table of Fourier coefficients of associated Legendre functions. — Indagationes Mathematicae, 1960, 22, № 5, p. 460—473.
4. Bunge H.-J. Calculation of the Fourier Coefficients of the Generalized Spherical Functions. — Kristall und Technik, 1974, 9, S. 939—963.
5. Лайнер Д. И., Радишевский А. И. Методика построения полных полюсных фигур. — В кн.: Тр. НИИ и проектного ин-та сплавов и обработки цветных металлов, 1973, вып. 39, с. 59—64.
6. Bunge H.-J., Leffers T. The three-dimensional orientation distribution obtained by computer simulation of the plastic deformation face-centred cubic polycrystals. — Scripta Met., 1971, 5, p. 143—150.
7. Pospiech J., Luke K. The rolling textures of copper and α -brasses discussed in terms of the orientation distribution function. — Acta Met., 1975, 23, p. 997—1007.
8. Брюханов А. А., Усов В. В., Нечипоренко Н. Г. Влияние вида прокатки на анизотропию упругих свойств и текстуру листовой меди. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1980, № 1, с. 90—94.
9. Шмид Е., Боас В. Пластичность кристаллов в особенности металлических. М.—Л.: ГОНТИ НКТП СССР, 1938, с. 316.

УДК 669.71 : 532.77.001

ЭНЕРГИЯ СМЕШЕНИЯ РАСТВОРОВ ВНЕДРЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

*В. И. Богданов, Д. Л. Фукс, А. В. Михайлов,
Л. Б. Протопопова*

Рассматривается энергия разупорядоченных твердых растворов внедрения и их энергия смешения во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу. Устанавливается соответствие слагаемых, определяющих энергию зонной структуры в растворах внедрения и замещения. Проводится сравнительный анализ вкладов в полную энергию растворов бора и углерода в алюминии. Расчеты показывают, что увеличение концентрации примеси приводит к релаксации упругих напряжений, о чем свидетельствует уменьшение фурье-образов квазиупругих сил. Анализируется применимость теории возмущений до второго порядка при расчетах энергии смешения в разбавленных растворах внедрения. Обсуждается влияние изменения концентрации атомов внедрения на величину положительной энергии смешения.

Энергия смешения твердых растворов (разность между энергией сплава и энергией гетерофазной смеси компонентов) является одной из термодинамических характеристик, определяющих растворимость компонентов. В последнее время увеличилось число экспериментальных работ, посвященных исследованию растворов внедрения. Это обусловлено как их уникальными свойствами, так и относительной простотой строения. В монографиях [1—3] содержится обширный материал по кристаллохимии, термодинамике, фазовым равновесиям, физическим свойствам сплавов внедрения. Вместе с тем ощущается необходимость в микроскопической теории, которая бы позволила учесть природу межатомных взаимодействий в этих фазах. Феноменологические теории растворов внедрения [4—6] основаны на использовании опытных данных о параметрах решетки растворителя, концентрационной зависимости периодов решетки, о частотах колебаний и модулях упругости решетки чистого растворителя. При описании межатомного взаимодействия в рамках феноменологических представлений ограничиваются обычно приближением ближайших и следующих за ними соседей. Характерное отличие растворов внедрения от растворов замещения состоит также в значительном деформационном взаимодействии между атомами внедрения, которое приводит к возникновению сильных статических смещений атомов растворителя. В [5] показано, что именно оно определяет термодинамику упорядочения в растворах внедрения.

Представляет интерес определить полную энергию, приходящуюся на ион, и энергию смешения в разупорядоченных растворах внедрения с помощью метода псевдопотенциала.

В растворах замещения аналогичная задача решалась многими авторами (см. [7]). Так, в [8] было получено выражение для энергии зонной структуры неупорядоченных сплавов замещения во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу.

Что касается сплавов внедрения, то лишь недавно в [9] получена формула, определяющая фурье-образ квазиупругой силы через форм-факторы псевдопотенциала, выполнены численные расчеты силы и

фурье-образа потенциала эффективного взаимодействия примесь — примесь для растворов внедрения углерода и фосфора в α -Fe. Однако выражение для полной энергии раствора внедрения в [9] не приводится, а частоты фононных спектров при расчетах деформационного потенциала берутся из эксперимента. Последнее обстоятельство также ограничивает возможности приложения метода, так как, во-первых, априори не ясно, какой вклад дают слагаемые, связанные со значениями частот в несимметричных направлениях зоны Бриллюэна решетки растворителя, и, во-вторых, решетка растворителя в сплаве внедрения может не совпадать с кристаллической структурой чистого металла, так что необходимые экспериментальные данные не могут быть получены. Кроме того, поскольку определенный в [9] фурье-образ чисел заполнения на подрешетке междоузлий не учитывает флуктуационного изменения концентрации атомов внедрения, то в матричном элементе псевдопотенциала и в поправках второго порядка в энергии отсутствуют соответствующие слагаемые. Статические смещения атомов и потенциал деформационного взаимодействия рассчитаны для разбавленных растворов углерода в алюминии [10]. Выражения для квазиупругих сил с учетом высших порядков теории возмущений в пределе длинных волн даны в работах [11, 12].

ЭНЕРГИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ВНЕДРЕНИЯ

Цель данной работы — определение энергии твердого раствора внедрения и энергии смешения методом псевдопотенциала. Целесообразно сравнить полученные выражения для энергии с результатами феноменологической теории. Это позволяет, с одной стороны, выяснить физический смысл слагаемых в полной энергии и, с другой, — дает возможность вычислять энергию, не выделяя ее упругую часть, связанную с однородной деформацией решетки. Используемое в работе приближение (второй порядок теории возмущений по псевдопотенциалу) обладает очевидным недостатком — оно не очень хорошо описывает электронную структуру элементов внедрения бора и углерода, располагающихся в междоузлиях решетки растворителя. Однако имеются два обстоятельства, дающие основание лишь грубо учесть этот эффект. Во-первых, концентрации атомов внедрения не слишком велики и, во-вторых, нас будут интересовать только интегральные термодинамические характеристики системы. Поскольку термодинамические величины всегда получаются в результате усреднения по спектру [13], то они оказываются значительно менее чувствительными к его искажениям, чем, например, оптические свойства. Об этом же свидетельствуют результаты численных расчетов атомных свойств металлов [14].

Полученное в [8] выражение для энергии разупорядоченного раствора замещения может быть обобщено и на случай раствора внедрения. Структурно зависящая часть энергии раствора внедрения (без электростатической энергии), элементарная ячейка которого содержит p подрешеток междоузлий, эквивалентных решетке растворителя, представляется в виде

$$E_2 = \sum_{g \neq 0} F_A(|g|) S(g) S^*(g) + 2 \sum_{\substack{g \neq 0 \\ p}} \Phi(|g|) \bar{c}_p \cos(g\rho_p) S(g) S^*(g) + \\ + \sum_{\substack{g \neq 0 \\ p, p'}} F_B(|g|) \bar{c}_p \bar{c}_{p'} \exp[-ig(\rho_p - \rho_{p'})] S(g) S^*(g) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{g}, \mathbf{k}, \\ p, p'}} F_{\mathbf{B}}(|\mathbf{g} - \mathbf{k}|) \bar{c}_p (\delta_{pp'} - \bar{c}_{p'}) - \\
& - \frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{k}, p, p' \\ \alpha, \beta}} \tilde{F}_{\alpha}^p(\mathbf{k}) \tilde{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \tilde{F}_{\beta}^{p'}(-\mathbf{k}) \bar{c}_p (\delta_{pp'} - \bar{c}_{p'}), \quad (1)
\end{aligned}$$

где $F_{A, B}(|\mathbf{g}|)$ — характеристические функции ионов А и В [8], а $\Phi(|\mathbf{g}|)$ отличается от них тем, что вместо $|\omega^0(\mathbf{g})|^2$ содержит произведение $\omega_A^0(\mathbf{g}) \omega_B^0(\mathbf{g})$; $S(\mathbf{g})$ — структурный фактор решетки растворителя; $\bar{c}_p$ — атомная доля примесных атомов на p -й подрешетке междоузлий; ρ_p — вектор, описывающий позицию p -го междоузлия; $\tilde{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — обратная динамическая матрица решетки растворителя в разупорядоченном растворе. В (1) введен фурье-образ квазиупругой силы $\tilde{F}_{\alpha}^p(\mathbf{k})$ [9], определяемый через характеристическую функцию $\Phi(|\mathbf{g}|)$, включающую в этом выражении прямое ион-ионное (кулоновское) взаимодействие

$$\tilde{F}_{\alpha}^p(\mathbf{k}) = i \sum_{\mathbf{g}} \Phi(|\mathbf{g} - \mathbf{k}|) (\mathbf{g} - \mathbf{k})_{\alpha} \exp[-i(\mathbf{g} - \mathbf{k}) \rho_p]. \quad (2)$$

Для получения полной энергии раствора внедрения в методе псевдопотенциала необходимо к выражению (1) добавить стандартные слагаемые — обменно-корреляционную энергию E_1 [15], энергию «свободного» электронного газа E_0 (нулевой и первый порядок по псевдопотенциалу) и электростатическую энергию E_3 , выражение для которой может быть получено аналогично [16]

$$\begin{aligned}
E_3 = & \frac{Z_A^2 e_A^{*2} \alpha_M}{r_0} + \frac{Z_B^2 e_B^{*2} \alpha_M}{r_0} \sum_p \bar{c}_p^{-2} + \\
& + \frac{8\pi Z_B^2 e_B^{*2}}{\Omega_0} \sum_{\substack{\mathbf{g} \neq 0 \\ p \neq p'}} \frac{\bar{c}_p \bar{c}_{p'}}{|\mathbf{g}|^2} \exp[-i\mathbf{g}(\rho_p - \rho_{p'})] S(\mathbf{g}) S^*(\mathbf{g}) + \\
& + \frac{8\pi Z_A Z_B e_A^{*2} e_B^{*2}}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{g} \neq 0; p} \frac{\bar{c}_p}{|\mathbf{g}|^2} \cos(\mathbf{g} \rho_p) S(\mathbf{g}) S^*(\mathbf{g}). \quad (3)
\end{aligned}$$

Здесь α_M — постоянная Маделунга решетки растворителя; $r_0 = \left(\frac{3\Omega}{4\pi}\right)^{1/3}$.

Если сравнить первые четыре слагаемые в (1) с выражением для энергии зонной структуры раствора замещения [8], то легко обнаруживается следующее соответствие. Первые три слагаемые в (1) E_{21} , E_{22} , E_{23} определяют структурнозависимую часть энергии раствора внедрения, аналогичную модели «среднего» кристалла для раствора замещения. Четвертое слагаемое в (1) E_{24} связано с флуктуациями чисел заполнения атомов внедрения на подрешетке междоузлий. Действительно, раствор внедрения можно рассматривать как раствор замещения, одним компонентом которого являются атомы внедрения, другим — вакантные междоузлия (для каждой из p подрешеток). Такое же по физическому смыслу слагаемое содержится и в энергии раствора

замещения. Причем именно оно определяет пределы применимости парного приближения (2-го порядка теории возмущений) [7, 8]. Последнее слагаемое E_{25} описывает деформационное взаимодействие.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количественный анализ выполнен для растворов внедрения бора и углерода в алюминии. Выбор этих систем обусловлен тем, что, во-первых, растворитель в них является хорошим металлом согласно псевдопотенциальному описанию и, во-вторых, малая растворимость бора и углерода в алюминии ($\sim 10^{-2}$ ат.%) позволяет (см. ниже) ограничиться вторым порядком теории возмущений при расчете энергии смешения. В этих растворах атомы внедрения занимают октаэдрические междоузлия в ГЦК решетке растворителя: $p=1$, $S(g)S^*(g)=1$, $\rho=\frac{a}{2}$ (111).

В таблице даны значения полной энергии и вклады в нее, а также энергии смешения ΔE в растворах внедрения Al—B, Al—C, рассчитанные с помощью формфакторов псевдопотенциала из [17, 18]. Из таблицы видно, что из-за малой концентрации атомов внедрения слагаемое E_{23} , описывающее косвенное ион-ионное взаимодействие внедренных атомов, значительно меньше остальных вкладов в полную энергию и практически не влияет на энергию смешения. Вместе с тем слагаемые, связанные с косвенным взаимодействием ионов алюминия и элементов внедрения E_{22} , с флуктуациями чисел заполнения атомов внедрения на подрешетке междоузлий E_{24} и с деформационным взаимодействием примесных атомов E_{25} в сумме оказываются того же порядка, что и энергия смешения.

Вклады в полную энергию и энергия смешения (Ру/ион) растворов внедрения бора и углерода в алюминии ($c_B=c_C=2 \cdot 10^{-2}$ ат.%)

Растворы внедрения	E_0	E_1	E_3	E_{21}	E_{22}
Al—B	2,9062	—1,6305	—5,5329	—0,0842	$-2,7 \cdot 10^{-5}$
Al—C	2,9065	—1,6306	—5,5331	—0,0842	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Растворы внедрения	E_{23}	E_{24}	E_{25}	E	ΔE
Al—B	$-3,8 \cdot 10^{-8}$	$-9,8 \cdot 10^{-4}$	$-3,0 \cdot 10^{-5}$	—4,3424	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Al—C	$-5,6 \cdot 10^{-8}$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	—4,3431	$4,3 \cdot 10^{-4}$

Сравним результаты расчетов энергии деформационного взаимодействия в твердых растворах Al—B и Al—C. На первый взгляд может показаться, что введение в октапоры ГЦК решетки атомов углерода должно приводить к возникновению меньшего деформационного взаимодействия, чем при введении атомов бора. По крайней мере, это следует из представлений о «геометрических» размерах атомов углерода и бора. Однако, как видно из таблицы (см. E_{25}), наблюдается противоположный эффект, связанный, по-видимому, с большим электростатическим взаимодействием ионов углерода, нежели бора.

В [10] было высказано предположение о том, что увеличение концентрации внедренных атомов приведет к релаксации напряжений и уменьшению величины статических смещений атомов растворителя на малых расстояниях от атома внедрения. Представленная на рис. 1 за-

зависимость фурье-образов квазиупругих сил от концентрации атомов углерода показывает, что увеличение концентрации примеси вызывает уменьшение сил, действующих между атомами растворителя и примеси. Это связано с тем, что внедренные атомы, располагаясь статистически по междоузлиям, с ростом их концентрации создают силы, действующие на атомы в узлах решетки, примерно компенсирующие друг друга. Поэтому увеличение доли примеси внедрения способствует улучшению такой компенсации.

Проанализируем применимость теории возмущений до второго порядка при расчетах энергии смешения в описываемых растворах внедрения. Используя результаты работы [19], можно вычислить кова-

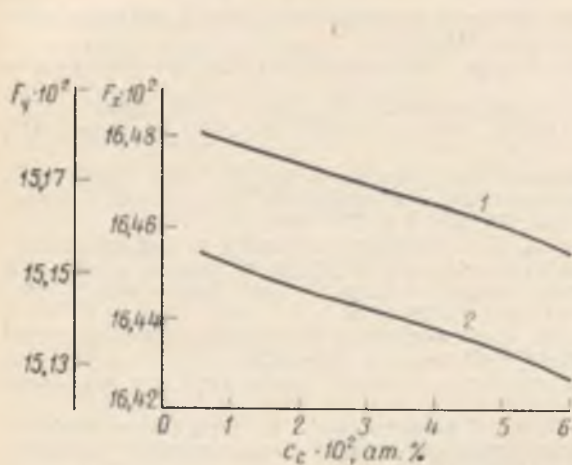


Рис. 1. Зависимость $\bar{F}_v$ (1), $\bar{F}_u$ (2) в точке $k = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$ от концентрации углерода в Al—C (в Ry/ат. ед).

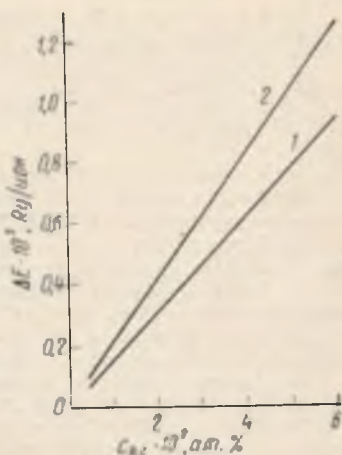


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии смешения в растворах Al—B (1), Al—C (2) при малых концентрациях бора и углерода.

лентный вклад в энергию алюминия от рассеяния электронов на границах первой зоны Бриллюэна. Расчет этой величины показывает, что $E_{\text{ков}} = -2,08 \cdot 10^{-4}$ Ry/ион. Примерно такой же оказывается из-за малой концентрации атомов внедрения и величина $E_{\text{ков}}$ в растворах Al—B, Al—C, определяемая в приближении среднего кристалла. В этом случае при нахождении энергии смешения как разности между энергией сплава и энергией стандартного состояния соответствующие вклады будут практически компенсироваться. Поэтому, хотя в принципе в растворах внедрения необходимо учитывать роль ковалентных эффектов, однако в данном случае малые концентрации внедренных атомов дают возможность ограничиться вторым порядком теории возмущений при анализе энергии смешения.

Полученные значения энергии смешения ΔE оказываются положительными как в Al—B, так и в Al—C. Значит, рассматриваемые сплавы должны обнаруживать ограниченную растворимость, что соответствует опытным данным. Кроме того, ΔE в Al—B меньше, чем в Al—C. Поскольку конфигурационная энтропия в обоих сплавах внедрения одинаково зависит от температуры и концентрации атомов внедрения, а растворимость определяется конкуренцией ΔE и энтропийного вклада в свободную энергию, то растворимость углерода в алюминии должна быть несколько меньше, чем бора в алюминии. Из рис. 2 видно, что

увеличение концентрации примесных атомов увеличивает ΔE , а, следовательно, способствует распаду твердого раствора внедрения.

Авторы признательны В. Г. Ваксу за обсуждение работы и полезные замечания.

Вологодский политехнический
институт

Поступила в редакцию
6 мая 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Т. 1, М.: Мир, 1971, 424 с.
2. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974, 294 с.
3. Андриевский Р., Уманский Я. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977, 240 с.
4. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967, 336 с.
5. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974, 384 с.
6. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979, 368 с.
7. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973, 557 с.
8. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968, 366 с.
9. Бельский А. Я. Деформационное взаимодействие внедренных атомов. Метод псевдопотенциала. — ФММ, 1977, 44, вып. 4, с. 737—745.
10. Богданов В. И., Фукс Д. Л. Статические смещения и деформационное взаимодействие атомов в растворах внедрения. — ФММ, 1980, 49, вып. 2, с. 407—409.
11. Solt G. Atomic displacements around an impurity and three-body interactions in metals. — Phys. Rev., 1978, 18, № 2, p. 720—724.
12. Бельский А. Я. Атомные смещения около примеси и многочастичные взаимодействия в металлах. — ФММ, 1979, 48, вып. 4, с. 880—882.
13. Теория и свойства неупорядоченных материалов, пер. с англ. под ред. Бонч-Бруевича В. Л. М.: Мир, 1977, 294 с.
14. Вакс В. Г., Кравчук С. П., Трефилов А. В. Зависимость точности описания атомных свойств щелочных металлов от вида используемого псевдопотенциала. — ФММ, 1977, 44, вып. 6, с. 1151—1162.
15. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967, 382 с.
16. Краско Г. Л. Электростатическая энергия неупорядоченного сплава. — Письма в ЖЭТФ, 1971, 13, с. 218—221.
17. Animalu A. O. E., Heine V. The screened model potential for 25 elements. — Phil. Mag., 1965, 12, p. 1249—1270.
18. Animalu A. O. E. The total electronic band structure energy for 29 elements. — Proc. Roy. Soc., 1966, 294, p. 376—392.
19. Богданов В. И., Фукс Д. Л. Ковалентная составляющая электронной плотности и энергии в металлах с ГЦК решеткой. — ФММ, 1979, 48, вып. 5, с. 903—907.

УДК 669.15 — 194 : 669.112.227.346.3

О КРИСТАЛЛОГРАФИИ ОБРАЗОВАНИЯ α -МАРТЕНСИТА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛЕЙ С НИЗКОЙ ЭНЕРГИЕЙ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ АУСТЕНИТА

Ю. Р. Немировский, М. Р. Немировский

Экспериментально определены габитус и ориентировочно направление макроскопического сдвига по плоскости габитуса при образовании деформационных α -кристаллов в сплаве 30Х15Г16, связанных с пластинами деформационной ϵ -фазы. Установлено наличие взаимодействия внешнего нагружения с формоизменением при образовании α -кристаллов. Обнаружено, что внешней нагрузкой инициируются системы сдвига $\{111\}_{\gamma} < 211 \rangle_{\gamma}$, соответствующие системам $\{110\}_{\alpha} < 113 \rangle_{\alpha}$. Их использование в качестве систем неоднородного сдвига при феноменологическом описании $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения привело к соответствию с экспериментом габитуса и направления макросдвига, но не ориентационных соотношений кристаллических решеток фаз.

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованию закономерностей деформационных мартенситных превращений с образованием α (ОЦК) и ϵ (ГПУ) мартенситных фаз в аустените сплавов на основе систем Fe—Mn—Cr, Fe—Ni—Cr, которые рассматриваются в качестве перспективных материалов криогенной техники (см., напр., [1]) и кавитационностойких материалов [2]. По количественным проявлениям (кинетике) таких превращений в зависимости от состава сплава, температуры и степени деформации, предварительной его обработки в литературе имеется обширный экспериментальный материал. Интенсивно обсуждались также вопросы взаимосвязи кинетики мартенситных превращений с механическими свойствами сплавов. Однако взаимосвязь образования мартенситных кристаллов с внешней нагрузкой недостаточно изучена. Этому вопросу посвящена настоящая работа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализировали результаты электронномикроскопического исследования структуры сплава 30Х15Г16 (вес. %: 0,30 С; 14,9 Cr; 16,1 Mn; S, P $\leq$ 0,012; $M_s < -196^\circ\text{C}$, $M_d \approx +50^\circ\text{C}$) после растяжения при -40°C на $\sim 13\%$. Исследование выполняли на микроскопе ЭВМ-100Л с ускоряющим напряжением 100 кВ. Заготовки для фольг вырезали перпендикулярно оси растяжения из пятикратных разрывных образцов с начальным диаметром рабочей части 4 мм. Фольги получали последовательным механическим и электролитическим утонением.

При анализе трехфазных ($\gamma + \epsilon + \alpha$)-структур использовали аппарат, приведенный в [3], со стандартным вариантом ориентационного соотношения Курдюмова—Закса (КЗ) для γ/α -фаз и Бюргера для γ/ϵ -фаз: $(111)_{\gamma} \parallel (011)_{\alpha} \parallel (001)_{\epsilon}$, $[011]_{\gamma} \parallel [111]_{\alpha} \parallel [100]_{\epsilon}$; матрицы соответствия решеток γ/α , определяемого деформацией Бейна, имеют вид

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}_{(\alpha)} \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}_{(\gamma)} \quad \text{и} \quad \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{[\alpha]} \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}_{[\gamma]}$$

для перехода от γ к α индексов плоскостей и направлений соответственно.

Действительную ориентацию просматриваемого участка фольги устанавливали по методике [4], использование которой обеспечивает как определение действитель-

и плоскости $(111)_\gamma \parallel (001)_\varepsilon$, ограничивающей α -кристаллы в сплавах рассматриваемого типа. Это позволяет найти габитус каждой из ориентировок α -кристаллов и проанализировать взаимосвязь этих кристаллов с внешним воздействием.

На рисунке (б и г) представлены соответствующие рисунку (а и в) схемы экспериментальных электронограмм, где указаны рефлексы зон, использовавшихся для определения усредненных по этим зонам индексов направления электронного пучка, индексов проекции на плоскость изображения (фотопластинку) следов плоскостей $\{111\}_\gamma$ (направления 1 и 2) и габитуса α -кристаллов (направление 3) на поверхности фольги, а также проекции следов габитуса α -кристаллов на плоскости $(111)_\gamma \parallel (001)_\varepsilon$ (направление 4). Стандартному варианту КЗ соответствуют ориентировки кристаллических решеток α -кристаллов на рисунке а и кристалла α_1 на рисунке в. Вариант КЗ для кристалла α_2 на рисунке в — $(0\bar{1}\bar{1})_\alpha \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_\gamma$, $[111]_\alpha \parallel [101]_\gamma$, а переход индексов плоскостей и направлений аустенита для этого варианта к стан-

дартному описывается матрицей

$$\begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Процедура вычислений включала последовательно определение: 1) усредненных индексов направления электронного пучка и направлений 1—4 (проекций следов на плоскость изображения); 2) индексов нормали к поверхности просматриваемого участка фольги, а следовательно и направления оси растяжения по методике [4] с использованием направлений 1 и 2; 3) индексов следов габитусных плоскостей α -кристаллов на поверхности фольги и на плоскости $(111)_\gamma$ с последующим определением самой габитусной плоскости по двум найденным следам, а также вычисление угла габитусной плоскости с осью растяжения и индексов направления в плоскости габитуса, на которое проектируется ось растяжения; 4) факторов Шмида для систем $(111)_\gamma <211>_\gamma$, сдвиги по которым приводят, как известно, к образованию ε -фазы. Максимальное значение фактора Шмида позволяет установить конкретную систему сдвига типа $(111)_\gamma <211>_\gamma$, с которой в дальнейшем, очевидно, следует связывать возникновение α -кристаллов. При выборе возможных систем сдвига $(111)_\gamma <211>_\gamma$ учитывали рассмотренную в [5] неэквивалентность сдвигов в направлениях $<211>_\gamma$ и $<2\bar{1}\bar{1}>_\gamma$.

Результаты вычислений для рисунка (а и в) приведены в табл. 1. Как видно, габитусные плоскости α -кристаллов на рисунке (а и в) образуют угол $\sim 45^\circ$ с осью растяжения. Этот факт дает основания предполагать, что в рассматриваемых сплавах под действием внешней нагрузки возникают преимущественно те ориентировки α -кристаллов, для которых максимален фактор Шмида системы макроскопического сдвига по плоскости габитуса — основной составляющей формоизменения при образовании мартенситного кристалла. В случае справедливости этого предположения следует ожидать, что направления макроскопических сдвигов для α -кристаллов на рисунке (а, в) близки к проекциям оси растяжения на соответствующие плоскости габитуса (это обеспечивает максимальные значения фактора Шмида для систем макросдвига). Отсюда следует, что эти проекции для разных α -кристаллов при переходе к стандартному варианту КЗ должны иметь сходные индексы, относительно близкие к индексам направления макросдвига в плоскости габитуса, действующего при образовании α -кристаллов рассматриваемого типа.

Табл. 1 показывает, что для α -кристаллов на рисунке *а* и кристалла α_2 на рисунке *в* (при использовании матрицы перехода к стандартному варианту КЗ) действительно получены сходные индексы проекции оси растяжения на габитус α , но они существенно отличаются от индексов аналогичной проекции для кристалла α_1 на рисунке *в*. Однако по отношению к базису аустенита двойниковой ориентировки (γ_D) с плоскостью двойникового $(111)_\gamma$, получаемому поворотом исходного аустенитного базиса на 180° вокруг $[111]_\gamma$, индексы проекции оси растяжения на габитус α_1 будут $[0,500 \ 0,030 \ 0,865]_{\gamma_D}$ в хорошем соответствии с полученным для кристаллов α (см. рисунок *а*) и α_2 (см. рисунок *в*).¹

Таким образом, можно говорить о соответствии полученных экспериментальных данных с предположением о наличии взаимодействия формоизменения с внешним воздействием при реализации тех или иных ориентаций α -кристаллов в сплавах с двумя мартенситными фазами (α -ОЦК и ϵ -ГПУ), если, во-первых, будет показано, что отнесение кристалла α_1 (рисунок *в*) к базису γ_D не приводит к несоответствиям в зафиксированных экспериментально по отношению к базису γ параметрах α_1 (габитус, ориентация кристаллической решетки), а также к несоответствиям с существующими представлениями о развитии деформационных превращений в исследуемом сплаве, и во-вторых, будет обоснована реальность направления макросдвига по плоскости габитуса при образовании α -кристаллов, достаточно близкого к определенному экспериментально для α -кристаллов на рисунке (*а*, *в*) среднему направлению проекции оси растяжения на плоскость габитуса ($\sim [407]_\gamma$ для стандартного варианта КЗ — см. табл. 1).

Рассмотрим последовательно эти два условия.

1. Используя приведенную выше матрицу перехода $\gamma \rightleftharpoons \gamma_D$, нетрудно убедиться, что отнесение габитусной плоскости кристалла α_1 , определенной в базисе γ (см. табл. 1), к базису γ_D дает индексы $(5,0 \ 1,9 \ 3,0)_{\gamma_D}$, хорошо согласующиеся с габитусом кристаллов α (см. рисунок *а*) и α_2 (см. рисунок *в*). Ориентации кристаллических решеток α -кристаллов, различающиеся поворотом на 180° вокруг $[01\bar{1}]_\alpha \parallel [111]_\gamma$, что соответствует переходу ориентировок $\gamma \rightleftharpoons \gamma_D$, тождественны. Это объясняет соответствие наблюдаемой ориентировки решетки кристалла α_1 на рисунке *в*, относимого к двойниковой ориентировке γ_D , стандартному варианту КЗ. И, наконец, помимо вероятности деформационного двойникового в сплавах с низкой энергией дефектов упаковки аустенита, в [6] показано закономерное появление ориентировки γ_D на соответствующих стадиях деформации двухфазной ($\gamma + \epsilon$)-структуры.

Поскольку поворот на 180° вокруг направления $[111]_\gamma$, параллельного $[001]_\epsilon$, является операцией симметрии в решетке ϵ -фазы, очевидно, что кристаллографическая эквивалентность кристаллов α (см. рисунок *а*) и α_1 (см. рисунок *в*) по отношению к приложенному нагружению обеспечивается также, если они рассматриваются относительно решетки ϵ -фазы.

2. Как известно, качественно удовлетворительное и часто цитируемое описание ряда экспериментально определенных кристаллографических параметров α -мартенсита для сплавов с низкой энергией дефектов упаковки аустенита было получено на базе существующей кристал-

¹ Переход $\gamma \rightleftharpoons \gamma_D$ описывается матрицей
$$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 2 \\ 2 & \bar{1} & 2 \\ 2 & 2 & \bar{1} \end{bmatrix}.$$

логографической теории превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ при использовании системы сдвига при инвариантной решетке (неоднородного сдвига) типа $\{111\}_{\gamma} \langle 211 \rangle_{\gamma}$ [7]. Поскольку в литературе расчетные направления макроскопических сдвигов не приводятся (их не рассматривали, очевидно, в связи с отсутствием экспериментальных данных), нами были проведены необходимые вычисления с использованием аппарата [8]. В соответствии с величиной и знаком фактора Шмида (см. табл. 1), в качестве систем сдвига при инвариантной решетке рассматривали систему $(111)_{\gamma} [121]_{\gamma}$ — для α (см. рисунок а) и $(111)_{\gamma} [\bar{2}11]_{\gamma}$ — для α_2 (см. рисунок в).² Результаты вычислений, приведенные в табл. 2, показывают, что для этих систем сдвига направление макроскопического сдвига в плоскости габитуса действительно близко к полученной ранее (см. табл. 1) проекции оси растяжения на плоскость габитуса: отклонение его от $\langle 407 \rangle_{\gamma}$ всего $\sim 8,5^\circ$. Одновременно расчетная габитусная плоскость достаточно хорошо согласуется с наблюдаемой (отклонение $\lesssim 6^\circ$).

Итак, для габитуса и направления макросдвига может быть получено определенное согласие экспериментальных и теоретических результатов. Однако в ориентационных γ/α соотношениях обнаруживаются грубые несоответствия с экспериментом: расчетный угол направлений $[011]_{\gamma}$ и $[111]_{\alpha} \approx 1,8^\circ$, а плоскостей $(111)_{\gamma}$ и $(011)_{\alpha}$ — $\sim 18^\circ$.

Из проведенного рассмотрения экспериментальных результатов следует ряд выводов.

1. Индексы габитусной плоскости деформационных α -кристаллов, аналогичных представленным на рисунке (а, в), находятся в пределах $(5,0 \ 2,05 \pm 0,15 \ 2,85 \pm 0,15)_{\gamma}$, причем сумма второго и третьего индексов близка к 4,9 и соответственно плоскость габитуса образует с плоскостями $(111)_{\gamma} \parallel (001)_{\alpha}$ угол $\sim 88^\circ$.

2. На базе феноменологического описания $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения [8] можно получить близкий к наблюдаемому габитус α -кристаллов и соответствующее ожидаемому направление макросдвига. При этом используется экспериментально обоснованная и согласующаяся с геометрическим рассмотрением возможных сдвигов [5] система сдвига при инвариантной решетке типа $(111)_{\gamma} \langle 211 \rangle_{\gamma}$, связанная деформацией Бейна с системой $(011)_{\alpha} \langle 311 \rangle_{\alpha}$, для которой максимален фактор Шмида внешней нагрузки. Но существенные различия расчетных и наблюдаемых ориентационных γ/α соотношений не позволяют считать данное описание удовлетворительным.

3. Отсутствие удовлетворительного теоретического описания кристаллографии α -мартенсита не позволяет проанализировать роль взаимодействия формоизменения с внешней нагрузкой в образовании α -мартенсита в сплавах рассматриваемого типа. Однако ориентация габитуса деформационных α -кристаллов по отношению к приложенному напряжению (см. табл. 1) дает основание предполагать наличие такого взаимодействия.

4. Из эксперимента следует существование двух разновидностей деформационных α -кристаллов. При использовании принятого стандартного варианта ориентационного соотношения формальное различие проявляется в том, что для более распространенных, по крайней мере для рассматривавшихся удлинений ($\delta \leq 30\%$), кристаллов первого вида (α на рисунке а, α_2 на рисунке в) внешней нагрузкой инициируется

² Кристалл α_1 (см. рисунок, в) аналогичен α (см. рисунок, а), но в базисе γ_D .

система сдвига $(111)_\gamma[121]_\gamma$, в то время как для кристаллов второго вида (α_1 на рисунке *в*) — система $(111)_\gamma[211]_\gamma$ (см. табл. 1).

По отношению к приложенному нагружению оба вида кристаллов эквивалентны, если второй из них рассматривается относительно аустенита двойниковой ориентации с плоскостью двойникового $(111)_\gamma$ (то есть, возможно, как возникший в связи с появлением фрагментов аустенита двойниковой ориентировки), либо если оба вида кристаллов рассматриваются относительно решетки ϵ -фазы (то есть как возникшие при деформации ранее образовавшейся ϵ -фазы). Соответственно преобладание кристаллов первого вида может объясняться появлением двойниковых фрагментов аустенита лишь на более поздних стадиях деформации [6], либо неравноправностью противоположных направлений в плоскости $(001)_\epsilon$ деформационной ϵ -фазы.

В заключение кратко остановимся на некоторых литературных данных, имеющих отношение к рассматриваемым вопросам.

Хиго и др. [9] исследовали ориентации α -кристаллов, образующихся, наряду с ϵ -мартенситом, под действием внешней нагрузки в монокристаллах сплава Fe—17,7% Cr—13,6% Ni. Используя приведенные в табл. 1, 2 [9] конкретные варианты КЗ и направления сдвигов, можно убедиться, что, согласно [9], действующая при образовании α -кристаллов система $\{111\}_\gamma <211>_\gamma$ соответствует системе $\{110\}_\alpha <110>_\alpha$. Причиной получения такого результата является, по-видимому, недостаточно строгий учет при анализе экспериментального материала геометрии сдвигов по $\{111\}_\gamma <211>_\gamma$, описанной в [5], а не специфика исследованного железо-хром-никелевого сплава. Но детальный анализ результатов [9] провести сложно, поскольку отсутствуют исходные экспериментальные данные и в данной работе определяли лишь ориентации кристаллических решеток.

Келли [7] при описании кристаллографии α -мартенсита, наблюдавшегося в пластинах ϵ -фазы сплава Fe—12% Mn—10% Cr—3% Ni после охлаждения, отдает предпочтение системе сдвига при инвариантной решетке $\{111\}_\gamma <211>_\gamma$, соответствующей $\{110\}_\alpha <110>_\alpha$, поскольку для этой системы величина макросдвига s минимальна при малой величине сдвига g (см. табл. 2). Отклонение экспериментально (электронная микроскопия) определенного в [7] габитуса $(211)_\gamma$ от рассчитанного составляет $\sim 16^\circ$, и согласие расчета с экспериментом (как по габитусу, так и по ориентационным соотношениям) достигалось введением значительной однородной дилатации по плоскости габитуса. Однако наличие такой дилатации не имеет экспериментального подтверждения, а металлографические наблюдения [10, 11] показали несоответствие габитуса α -кристаллов в рассматриваемых сплавах плоскости $(211)_\gamma$. В то же время электронномикроскопическое определение габитуса в мартенсите охлаждения сплава Fe—14% Mn [3, 12] привело к габитусу $\sim (5.2, 1.3, 0)_\gamma$, согласующемуся с наблюдениями [10, 11] и практически совпадающему с полученным в данной работе для деформационного α -мартенсита.

Из табл. 2 следует также отсутствие хорошего соответствия расчетного и вероятного (судя по полученным нами результатам) направлений макросдвига в плоскости габитуса для системы неоднородного сдвига $(111)_\gamma[11\bar{2}]_\gamma$, а табл. 1 свидетельствует о том, что сдвиги по этой системе лишь в незначительной степени могут инициироваться внешней нагрузкой.

Рисунок	Направление электронного пучка	Направления проекций следов на плоскость изображения		Нормаль к поверхности фольги, ось растяжения	Нормаль к габитусу α -кристаллов		Угол нормали к габитусу α с осью растяжения	Проекция оси растяжения на плоскость габитуса α	Факторы Шмида для сдвига по плоскости (111) γ и направлениях				
		№ на рис. б, г	Индексы направления						$[\bar{1}12]\gamma$	$[\bar{1}21]\gamma$	$[2\bar{1}1]\gamma$		
а	$\begin{bmatrix} -0,877 \\ 0,205 \\ -0,133 \end{bmatrix}$	1	$\begin{bmatrix} 0,479 & 0,395 & -0,784 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,912 \\ 0,229 \\ -0,339 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,820 \\ 0,365 \\ 0,440 \end{bmatrix}$	$\sim$	$\begin{bmatrix} -5,0 \\ 2,2 \\ 2,7 \end{bmatrix}$	46,9°	$\begin{bmatrix} -0,482 \\ -0,029 \\ -0,876 \end{bmatrix}$	0,178	0,149	-0,398	
		2	$\begin{bmatrix} 0,102 & 0,808 & -0,430 \end{bmatrix}$										
		3	$\begin{bmatrix} 0,436 & 0,718 & -0,543 \end{bmatrix}$										
		4	$\begin{bmatrix} 0,314 & 0,929 & -0,194 \end{bmatrix}$										
б	$\begin{bmatrix} 0,115 \\ -0,830 \\ -0,546 \end{bmatrix}$	1	$\begin{bmatrix} 0,373 & 0,516 & -0,750 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,253 \\ -0,900 \\ -0,356 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,802 \\ 0,326 \\ 0,500 \end{bmatrix}$	$\sim$	Для α_1		47,6°	$\begin{bmatrix} -0,390 \\ -0,920 \\ 0,025 \end{bmatrix}$	-0,015	-0,401	0,416
		2	$\begin{bmatrix} 0,817 & 0,392 & -0,423 \end{bmatrix}$				5,0						
		3 α_1	$\begin{bmatrix} 0,495 & -0,429 & 0,756 \end{bmatrix}$				2,0						
		4 α_1	$\begin{bmatrix} 0,071 & -0,542 & 0,837 \end{bmatrix}$				3,1						
		3 α_2	$\begin{bmatrix} 0,955 & 0,243 & -0,168 \end{bmatrix}$	Для α_2		49,3°	$\begin{bmatrix} 0,018 \\ 0,484 \\ 0,874 \end{bmatrix}$						
		4 α_2	$\begin{bmatrix} 0,798 & 0,405 & -0,116 \end{bmatrix}$	2,2									
			$\begin{bmatrix} -0,332 \\ 0,817 \\ -0,471 \end{bmatrix}$	5,0									
					2,9								

* Указаны направляющие косинусы направлений в базисе γ -аустенита.

Таблица 2

Расчет кристаллографических параметров α -мартенсита

№ п. п.	Система сдвига при инвариантной решетке		Величина сдвига при инв. решетке g	Величина макросдвига s	Нормаль к плоскости габитуса α -кристалла	Направление макросдвига в плоскости габитуса α -кристалла	Соответствующий экспериментально наблюдаемый α -кристалл
	γ -фаза	α -фаза (соответствие Бейна)					
1	$(111)[\bar{1}21]$	$(011)[3\bar{1}\bar{1}]$	0,271	0,395	$[-0,871 \quad 0,276 \quad 0,407]$	$[-0,456 \quad -0,142 \quad -0,879]$	α (рис. а)
2	$(111)[211]$	$(011)[311]$	0,271	0,395	$[-0,276 \quad 0,871 \quad -0,407]$	$[0,142 \quad 0,456 \quad 0,879]$	α_2 (рис. б)
3	$(111)[\bar{1}\bar{1}2]$	$(011)[011]$	0,276	0,223	$[-0,635 \quad 0,479 \quad 0,606]$	$[-0,336 \quad 0,535 \quad -0,775]$	—

Примечание Приведен только один вариант решения [8] для каждой из систем сдвига при инвариантной решетке: для систем 1 и 2 — соответствующий экспериментально наблюдавшимся в данной работе кристаллографическим параметрам деформационных α -кристаллов, а для системы 3 — используемый Келли [7] для описания кристаллографии α -мартенсита охлаждения. Расчет проведен для относительного изменения объема $V=1,03$, что близко к [7].

Таким образом, для $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения ни одна из трех систем сдвига при инвариантной решетке типа $(111)_\gamma <211>_\gamma$ не приводит к соответствующему эксперименту теоретическому описанию кристаллографии α -мартенсита в сплавах железа с низкой энергией дефектов упаковки аустенита.

Авторы благодарны А. А. Рудакову за содействие в проведении данной работы.

Уральский политехнический институт
имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 мая 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стали и сплавы криогенной техники. — Киев: Наукова думка, 1977, 248 с.
2. Богачев И. Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы. — М.: Металлургия, 1972, 189 с.
3. Немировский Ю. Р. Развитие методов исследования структуры металлов и изучение особенностей мартенситных превращений в сплавах Fe—Mn: Канд. дисс. Свердловск: Уральский политехн. ин-т, 1978.
4. Немировский Ю. Р., Тейтель Е. И. К методике индентирования плоскостей при электронномикроскопическом исследовании. — Заводская лаборатория, 1980, № 2, с. 138—141.
5. Burgers W. G., Klostermann J. A. Influence of the direction of deformation on the transition of austenite into martensite. — Acta Met., 1965, 13, p. 568—572.
6. Немировский М. Р., Немировский Ю. Р., Рудаков А. А. Фазовые и структурные изменения при деформации сплава 30X12Г23. — ФММ, 1980, 50, вып. 5, с. 1074—1080.
7. Kelly P. M. The martensite transformation in steels with low stacking fault energy. — Acta Met., 1965, 13, p. 635—646.
8. Wechsler M. S. On the theory of martensitic transformations. The generalized lattice invariant shear and the degeneracy of solutions for the cubic to tetragonal transformation. — Acta Met., 1959, 7, p. 793—802.
9. Higo Y., Lecroisey F., Mory T. Relation between stress and orientation relationship of martensite in stainless steel single steel crystals. — Acta Met., 1974, 22, p. 313—323.
10. Breedis J. E., Robertson W. D. The martensitic transformation in single crystals of iron-chromium-nickel alloys. — Acta Met., 1962, 10, p. 1077—1088.
11. Schumann H. Zur Kristallographie der martensitischen Gitterumwandlung. — Kristall u. Technik, 1976, 11, 6, s. 663—671.
12. Хадыев М. С., Немировский Ю. Р. Исследование мартенситных структур в сплавах железа с низкими энергиями дефектов упаковки аустенита. — В кн.: Применение в металловедении просвечивающей и растровой электронной микроскопии, М.: Знание, 1976, с. 156—162.

УДК 669.295 : 541.123.24 : 548.73

**БЛИЖНЕЕ РАССЛОЕНИЕ В СПЛАВАХ
С ГПУ РЕШЕТКОЙ ТИТАН—ЦИРКОНИЙ,
ТИТАН—ГАФНИЙ И ЦИРКОНИЙ—ГАФНИЙ**

*В. Б. Бернард, А. А. Кацнельсон, В. М. Силонов,
М. М. Хрущов*

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей проведено исследование ближнего порядка в сплавах титан—цирконий, титан—гафний, цирконий—гафний. Установлено, что длительный отжиг этих сплавов в низкотемпературной области приводит к ближнему расслоению. Полученные результаты обсуждаются в рамках псевдопотенциальной теории ближнего порядка с использованием модельных потенциалов переходных металлов Анималу и членов второго и третьего порядков по псевдопотенциалу в энергии упорядочения.

Ближний порядок в сплавах титан—цирконий, титан—гафний и цирконий—гафний ранее не изучался. Высказывались различные точки зрения относительно его возможного знака. Например, в [1] предполагалось упорядочение в сплаве титан—цирконий в связи со значительным различием атомных размеров этих элементов и минимумом температуры $\alpha \rightarrow \beta$ превращения при содержании циркония 50 ат.%. В пользу возможного образования в сплаве титан—цирконий дальнего порядка свидетельствуют данные [2], указывающие на значительное понижение микротвердости этого сплава в области 30—65 ат.% Ti с минимумом в средней части диаграммы состояния, а также данные [3], базирующиеся на оценке энергии смещения (порядка 0,055 эВ) сплавов титан—цирконий, титан—гафний в жидком состоянии. В то же время анализ плотностей энергетических состояний металлов IV A группы [4] не подтверждает этого предположения. Напротив, не исключено [5], что отжиг этих сплавов в низкотемпературной области будет сопровождаться возникновением выделений упорядоченной ω -фазы. В связи с этим представило интерес исследовать особенности тонкой атомной структуры этих сплавов, используя метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из нодидных титана, циркония и гафния чистотой 99,9% были приготовлены образцы сплавов титан—цирконий, титан—гафний и цирконий—гафний. Плавку вели в атмосфере очищенного гелия в электродуговой печи с нерасходуемым электродом и водоохлаждаемым медным поддоном, навески 30 г. В качестве геттера использовал подидный титан. Состав сплавов и режим отжига приведены в табл. I.

Химический (титан—цирконий и титан—гафний) и количественный рентгено-спектральный анализ (цирконий—гафний) показал, что содержание элементов близко к шихтовому. Режим отжига был выбран максимально приближенным к использованному в [2]. Одновременно исследовано поведение сплавов при отклонении их состава от эквивалентного. Для этого были изучены сплавы цирконий—гафний (25 и 75 ат.% Hf), отожженные 90 ч при 700°C. Изотермический отжиг проводили в муфельной печи в двойных кварцевых ампулах, откачанных не ниже 10^{-4} торр, с прокладкой из титановой фольги в качестве геттера, так как все сплавы сильно окисляются на воздухе при повышенных температурах. После отжига образцы остывали на воздухе вместе с ампулами.

Методика измерений диффузного фона аналогична описанной в [6]. Использовано $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматизированное отражением от плоскости (111) плоского монокристалла кремния. Абсолютизацию результатов измерений проводили по рассеянию плавленным кварцем на больших углах.

Таблица 1

Состав, режимы обработки и значения параметров α и β исследуемых сплавов

Состав, ат. %	Обработка	α_1	α_2	α_{3-4}	β		α_0
					экспер.	расчет	
Ti—50 Zr	Гомогенизация 1500°С, 10 ч +пластическая де- формация+отжиг 400°С,	0,06	—0,01	0,01	—0,02	0,14	0,12
Ti—50 Hf	1600 ч+выдержка 2 мес, на воздухе	0,02	—0,06	0,01	—0,02	0,06	—0,12
Zr—50 Hf		0,04	0,01	0	0,02	—0,04	—0,04
Zr—25 Hf	Закалка из β -области на поддон+пластическая деформация + отжиг	0,02	—0,09	0	0,04	—0,02	—0,22
Zr—75 Hf	700°С, 90 ч	0,02	0,12	0	0,02	—0,04	0,10

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Дифрактограммы, снятые с образцов после отжига, показали, что сплавы представляют неупорядоченный α -твердый раствор. Сверхструктурных линий обнаружено не было.

Интенсивность диффузного рассеяния образцами с учетом паразитных компонент фона и рассеяния воздухом приведена на рис. 1. Поведение фона свидетельствует об отсутствии в сплавах дальнего или сколько-нибудь существенного ближнего порядка. Кривые рассеяния, снятые до и после отжига, носят существенно различный характер.

В деформированном сплаве Ti—50 ат. % Zr наблюдаемая картина диффузного фона соответствовала параметру ближнего порядка α_1 , близкому нулю, и общей тенденции к расслоению. В области первой сверхструктурной линии 0001 интенсивность примерно вдвое ниже уровня лауэвского фона I_L . Ближе к первым структурным линиям фон поднимался. На больших углах диффузное рассеяние существенно повышено по сравнению с I_L . Это могло быть связано как с недостаточной корректностью расчета интенсивности теплового диффузного рассеяния из-за неточного знания характеристической температуры сплава, так и с большой величиной статических искажений типа квадратичного размерного эффекта, вклад которых пропорционален квадрату дифракционного волнового вектора k , или значительными концентрационными неоднородностями в сплаве.

Измерения, выполненные после длительного отжига, показали, что в сплаве появилась значительная флуоресценция, исключенная методом съемки с ослабляющими фольгами [7]. Исправленная кривая показана на рис. 1а. Как видно, длительный отжиг при 400°С привел к заметному росту интенсивности диффузного рассеяния на малых углах. Появившийся слабый минимум вблизи линии 0001 указывает на тенденцию к ближнему расслоению. Размер его областей оценен по поднятию интенсивности на малых углах и составляет около 5 Å. Кластерный эффект, связанный с этими областями, мог явиться причиной увеличения фона на больших углах.

В сплаве Zr—50 ат. % Hf интенсивность, измеренная в деформированном состоянии, в целом близка уровню лауэвского фона. Не-

которое понижение ее уровня наблюдалось лишь между 0001 и 1010. Отжиг привел к значительному подъему интенсивности в области малых углов. Характер диффузного рассеяния в первом угловом интервале оказался сходен с имевшим место в сплаве титан-цирконий.

Характер диффузного рассеяния сплавами Zr—25 и 75 ат. % Hf после отжига при 700°С сходен с наблюдавшимся в сплаве эквивалентного состава — поведение диффузного фона указывает на наличие в них ближнего расслоения.

В сплаве Ti—50 ат. % Hf кривые диффузного фона, снятые в деформированном состоянии и после отжига, близки. Однако если в де-

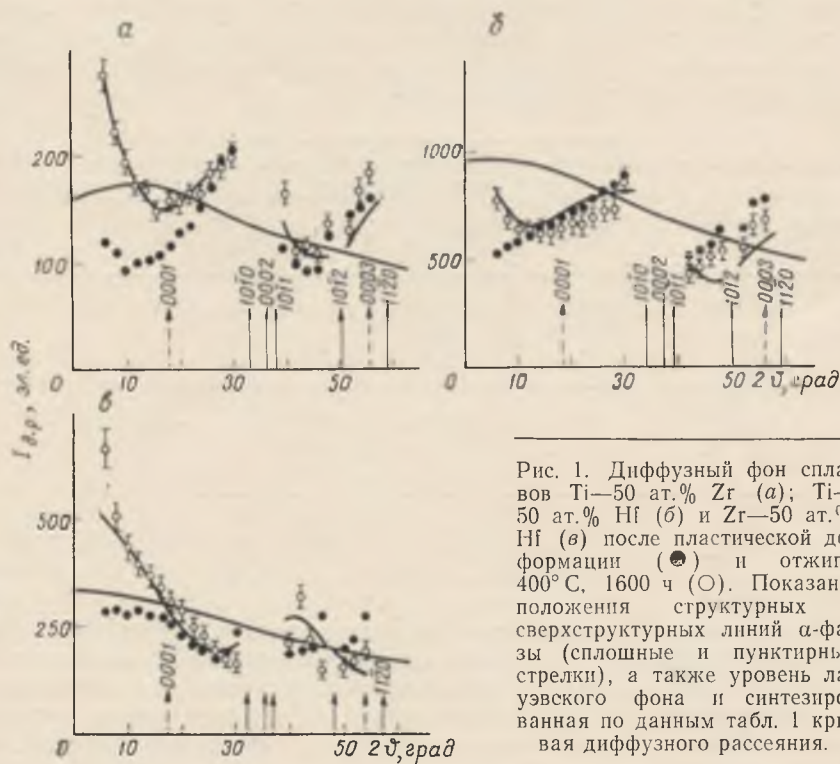


Рис. 1. Диффузный фон сплавов Ti—50 ат. % Zr (а); Ti—50 ат. % Hf (б) и Zr—50 ат. % Hf (в) после пластической деформации (●) и отжига 400°С, 1600 ч (○). Показаны положения структурных и сверхструктурных линий α -фазы (сплошные и пунктирные стрелки), а также уровень лауэвского фона и синтезированная по данным табл. 1 кривая диффузного рассеяния.

формированном состоянии происходит монотонный рост фона во всем первом интервале углов, то отжиг приводит к появлению поднятия на малых углах и очень слабому минимуму в области 0001.

Параметры ближнего порядка были вычислены по стандартной методике на БЭСМ-4М. Использованы экспериментальные точки из первых трех угловых интервалов. Для повышения точности расчета α_i применялся метод регуляризации [8]. Это позволило с достаточной степенью надежности определить первые четыре параметра α_i (ввиду близости r_3 и r_4 был введен эффективный параметр α_{3-4}), а также параметр размерного эффекта β_1 по Уоррену [6, 9].

Следовало ожидать значительной величины β_1 , особенно в сплаве титан-цирконий (значения β , рассчитанные с использованием экспериментальных значений периодов решетки см. в табл. 1). Возникновение ближнего расслоения могло отразиться на величине параметра размерного эффекта из-за значительных статических смещений. Возрастание диффузного фона на больших углах указывает на вероятное присутствие в сплавах статических атомных смещений, дающих вклад в диффузное рассеяние, пропорциональный k^2 . Присутствие на дифрактограммах этого неучтенного рассеяния обусловило значительную величину параметра α_0 , описывающего неоднородность сплава [6]. Результаты расчета даны в табл. 1.

Существенное перераспределение интенсивности диффузного фона, происходившее при отжиге $400^\circ\text{C} - 1600\text{ ч}$, позволило сделать вывод, что отжиг привел к структурному состоянию, более близкому равновесному. При этом в сплавах оказалась преобладающей тенденция к ближнему расслоению ($\alpha_1 > 0$). На второй координационной сфере ситуация была более сложной, и в разных сплавах знаки α_2 отличались. Так, в сплавах титан—цирконий и титан—гафний α_2 отрицательно. Это говорит о существовании в этих сплавах обедненного слоя вокруг образующихся кластеров, состоящих из атомов одного сорта. Наличие кластеров ведет к появлению искажений, обедненный слой их компенсирует, однако, не полностью. Просачивание искажений через обедненный слой в матрицу создает дальнедействующие поля смещений, диффузное рассеяние на которых пропорционально k^2 [10]. Величина возникающих искажений, необходимых для появления диффузного рассеяния, может быть и невелика.

Таблица 2

Энергия упорядочения ($V \cdot 10^{-3}$ эВ)

Сплав	$-L$ [3]	Метод псевдопотенциала			Эксперимент ($T = 400^\circ\text{C}$)	
		$G(q)$	$V^{(2)}$	$V^{(3)}$	V_1	V_2
Ti—Zr	56,3	ПСФ	97,4	18,5	—5,8	2,7
		X—Ш	91,7	—0,6		
		СТСЛ	81,6	—12,5		
Ti—Hf	54,0	ПСФ	152,3	102,8	—2,8	9,3
		X—Ш	156,1	99,0		
		СТСЛ	151,8	94,1		
Zr—Hf	—	ПСФ	—7,9	—9,5	—3,8	0,5
		X—Ш	—9,0	—10,8		
		СТСЛ	—9,5	—11,4		

Существование ближнего расслоения приводит к тому, что поля статических искажений в сплавах оказываются иными, чем в случае, когда они вызваны только различием атомных размеров компонентов. Даже знак параметров β_1 , наблюдаемых экспериментально, оказался иным, чем можно было ожидать, исходя из оценки по Уоррену. Поскольку параметр β_1 линейно связан с размерами атомов компонентов, отличие экспериментальных и вычисленных значений его указывает на изменение размеров атомов при ближнем расслоении. Анализ, аналогичный проведенному в [9], показал, что действительные атомные размеры компонентов в сплаве меняются с тем, чтобы уменьшить существующие искажения, при этом происходит их сближение.

По параметрам порядка, приведенным в табл. 1, была проведена оценка значений энергии упорядочения на первых двух координационных сферах в сплавах эквиатомного состава. В предположении отличия от нуля лишь первых четырех значений α и двух значений энергии упорядочения система уравнений, используемая для определения энергии упорядочения [6], в случае ГПУ сплава может быть записана как

$$\begin{aligned}
 & -1/2\pi T \ln [1 - \alpha_1 c (1 - c) (1 - \alpha_1)^2] = \\
 & = V_1 (1 + 4\alpha_1 + 2\alpha_2 - 4\alpha_{3-4}) + 2V_2 (\alpha_1 - \alpha_{3-4}); \\
 & -1/2\pi T \ln [1 - \alpha_2 c (1 - c) (1 - \alpha_2)^2] = V_1 (4\alpha_1 + 3\alpha_{3-4}) + V_2 (1 - \alpha_{3-4}),
 \end{aligned}$$

где κ — постоянная Больцмана; T — температура; V_i — энергия упорядочения на i -й координационной сфере радиуса R_i . Полученные значения V_i приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Помимо энергий упорядочения в табл. 2 даны значения энергий смещения в жидком состоянии, полученные в приближении регулярных растворов [3] (напомним [6], что знак энергии смещения противоположен знаку энергии упорядочения), а также V_1 , рассчитанные методом псевдопотенциала. Как следует из этих данных, приближение регулярных растворов не позволяет правильно описать знак ближнего порядка в сплавах титан—гафний и титан—цирконий.

В связи с этим была предпринята попытка использовать метод псевдопотенциала для описания ближнего порядка в этих сплавах. Расчет был первоначально проведен во втором порядке теории возмущения. В этом приближении зависимость энергии упорядочения от межатомного расстояния R описывается соотношением [11] — здесь и далее все величины приведены в атомных единицах, в частности, для энергии 1 ат. ед. = 27,2 эВ

$$V^{(2)}(R) = \Omega_0 / \pi^2 \int \Delta F(q) q \sin(qR) / R dq, \quad (1)$$

где

$$\Delta F(q) = \frac{\Omega_0 q^2}{8\pi} \Delta \omega_0^2(q) \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} + \frac{2\pi}{\Omega_0 q^2} \Delta Z^2 \exp(-q^2/4\eta);$$

$$\varepsilon^*(q) = 1 + [1 - G(q)] [\varepsilon(q) - 1],$$

Ω_0 — атомный объем сплава; $\varepsilon(q)$ — статическая диэлектрическая проницаемость Хартри; $\Delta \omega_0(q)$ — разность формфакторов псевдопотенциалов; ΔZ — разность валентностей компонентов; η — эвальдовский параметр экранировки. Интегрирование в (1) осуществлялось на БЭСМ-4М методом Симпсона, подробности см. в [12]. При расчете были использованы обменно-корреляционные поправки $G(q)$ в приближениях случайных фаз (ПСФ), Хаббарда—Шема (Х—Ш) и Сингви с соавторами (СТСЛ) [13].

Для расчетов применялся модельный потенциал для переходных металлов [14], учитывающий наличие в сплаве резонансного рассеяния электронов. Следует отметить, что из-за близости ряда параметров потенциала [14] у циркония и гафния, связанной с лантанидным сжатием в гафнии, величина $\Delta \omega_0(q)$ в сплаве цирконий—гафний значительно меньше, чем в двух других системах, и возникла необходимость повышения точности интегрирования в (1) при выполнении расчетов для этого сплава на три порядка. При проведении расчетов для двух других систем точность интегрирования была стандартной — см. [12].

Расчет, выполненный во втором порядке теории возмущения, выявил сходное поведение энергий упорядочения в сплавах титан—цирконий и титан—гафний (рис. 2). В этих сплавах $\alpha^{(2)} < 0$ (ближний порядок), тогда как в сплаве цирконий—гафний его значение положительно (ближнее расслоение). Результаты, полученные с использованием различных обменно-корреляционных поправок, оказались весьма близки. По-видимому, роль эффектов обмена и корреляции по сравнению с другими факторами, определяющими величину и знак $V^{(2)}(R_i)$

в рассмотренных сплавах, весьма мала. Величина $V^{(2)}(R_1)$, согласующаяся с наблюдаемой экспериментально, была получена лишь для сплава цирконий—гафний.

Значительная величина $V^{(2)}(R_1)$ в сплавах титан—цирконий и титан—гафний связана, вероятно, с наличием в них существенного нецентрального взаимодействия. Была проведена оценка его величины и характера влияния на энергию упорядочения. Оценка носила приближенный характер, так как учитывала лишь вклад трехчастичного взаимодействия в $V(R)$. Согласно [15], эффективная парная энергия упорядочения $V^{(3)}(R)$ может быть записана

$$V^{(3)}(R) = V^{(2)}(R) - \Omega_0/\pi^2 \int T(q) \cdot q \sin(qR) R dq, \quad (2)$$

где

$$T(q) = 3\Omega_0 \Delta \omega_0(q) \sum_{\{g\}} \bar{\omega}_0(g) \Delta \omega_0(|q+g|) \Gamma^{(3)}(q, |q+g|, g) S(g); \quad (3)$$

$\bar{\omega}_0(q)$ — формфактор «средней» решетки сплава; $\{g\}$ — набор структурных векторов обратной решетки, кроме $g=0$; $S(g)$ — структурный

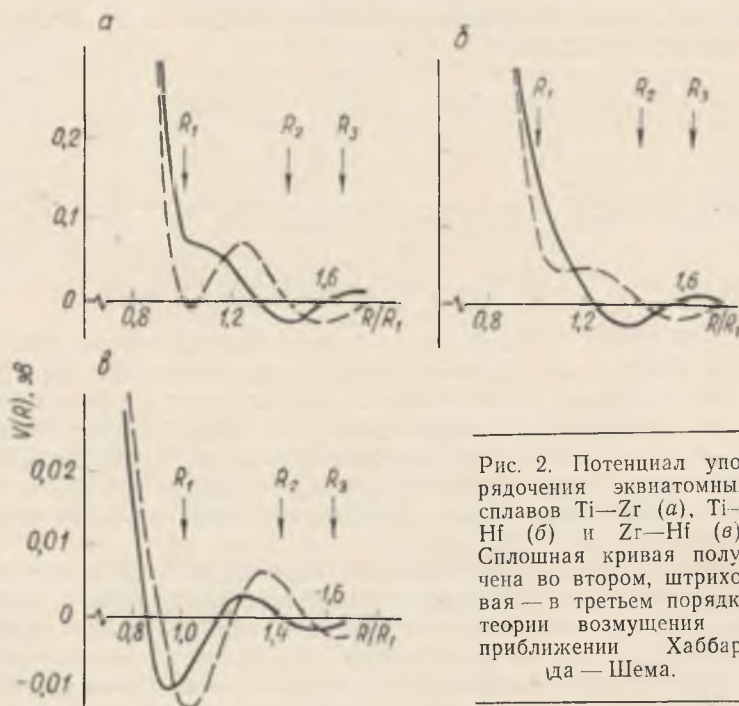


Рис. 2. Потенциал упорядочения эквивалентных сплавов Ti—Zr (а), Ti—Hf (б) и Zr—Hf (в). Сплошная кривая получена во втором, штриховая — в третьем порядке теории возмущения в приближении Хаббарда — Шема.

фактор ГПУ решетки; $\Gamma^{(3)}(q, |q+g|, g)$ — неприводимый трехполусник, равный

$$\begin{aligned} \Gamma^{(3)}(q, |q+g|, g) = & \frac{2}{3} \frac{m^{*2}}{\pi} \frac{[q^2 g^2 - (q \cdot g)^2]^{-1/2}}{\varepsilon^*(q) \varepsilon^*(|q+g|) \varepsilon^*(g)} \times \\ & \times \left[\frac{qg \cdot g^2}{|g| |q+g|} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| - \frac{qg}{qg} \ln \left| \frac{2k_F + |q+g|}{2k_F - |q+g|} \right| + \right. \\ & \left. + \frac{q^2 + q \cdot g}{q |q+g|} \ln \left| \frac{2k_F - g}{2k_F - g} \right| - \Delta \tau \right]; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\tau = \begin{cases} \ln |(1 - \Delta \cdot A)(1 + \Delta \cdot A)|, & q_R = k_F \\ 2 \operatorname{arctg} (\Delta \cdot A), & q_R < k_F. \end{cases}$$

В (4) в явном виде учтены соотношения, существующие между тройкой векторов $\mathbf{q}$, $-\mathbf{q}-\mathbf{g}$, $\mathbf{g}$, связанной законом сохранения импульса, $q_R = \frac{1}{2} q |\mathbf{q} + \mathbf{g}| g [q^2 g^2 - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{g})^2]^{-1/2}$ — радиус окружности, описанной вокруг этих векторов, а $\Delta = \sqrt{|(k_F/q_R)^2 - 1|}$ описывает отклонение q_R от k_F ;

$$A = \frac{q |\mathbf{q} + \mathbf{g}| g}{(2k_F)^3 \left[1 - \frac{1}{2} \frac{q^2 |\mathbf{q} - \mathbf{g}|^2 + g^2}{(2k_F)^2} \right]}$$

Для арктангенса в τ берется ветвь $0 \leq \operatorname{arctg} x \leq \pi$. Неприводимый трехполосник имеет особенности при $q_R = k_F$, связанные с тем, что грани зоны Бриллюэна касаются сферы Ферми, а также «коновские» особенности при $q \parallel |\mathbf{q} + \mathbf{g}| = 2k_F$. Вид добавки $T(q)$ для исследованных сплавов приведен на рис. 3. Указаны положения особенностей $T(q)$ как связанные с соответствующими особенностями трехполосника, так и «коновские». Поскольку расчет носил оценочный характер, он проводился в предположении, что $T(q)$ не зависит от направления q в обратном пространстве. Для определенности принималось, что вектор $\mathbf{q}$ параллелен оси c^* обратной решетки.

Величина добавки к энергии упорядочения, рассчитанная в третьем порядке теории возмущений, оказалась для всех рассмотренных сплавов сравнимой с $V^{(2)}(R)$. В сплаве Ti—50 ат. % Zr это привело к изменению знака $V^{(3)}(R_1)$ на соответствующий близкому расслоению. Подобное изменение поведения парной энергии упорядочения при учете «непарной» добавки связано, видимо, с сильным изменением величины энергии взаимодействия для пар атомов разного сорта в сплавах, где одним из компонентов является титан.

В сплаве цирконий—гафний величина добавки третьего порядка также оказалась большой по сравнению с $V^{(2)}(R)$ (см. рис. 2). Однако, поскольку в данном случае величина $\Omega_0/\pi^2 \int T(q) \cdot q \cdot \sin(qR)/R \cdot dq$ меняет свой знак с положительного на отрицательный вблизи R_1 , суммарная $V^{(3)}(R_1)$ меняется мало. В сплаве сохраняется тенденция к близкому расслоению.

В сплаве титан—гафний учет «непарного» взаимодействия привел к уменьшению $V^{(3)}(R_1)$ по сравнению с расчетом во втором порядке. Хотя учет членов третьего порядка по псевдопотенциалу и не позволил правильно предсказать знак ближнего порядка в этом сплаве, его ис-

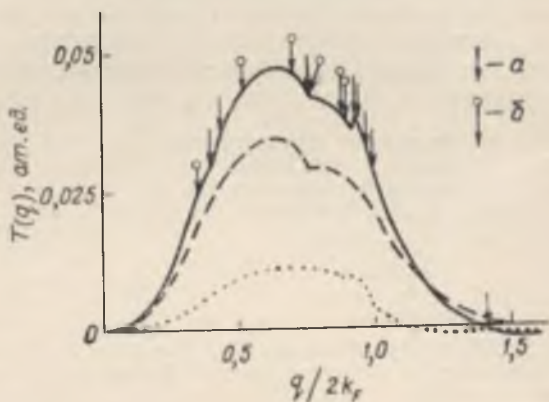


Рис. 3. Добавка $T(q)$ к характеристической функции сплава, рассчитанная в приближении Хаббарда—Шема для эквиатомных сплавов Ti—Zr (—), Ti—Ni (---) и Zr—Ni (···). Указаны положения «коновских» (а) и собственных (б) особенностей трехполосника. Для Zr—Ni масштаб по оси ординат увеличен в 10 раз.

пользование привело к изменению величины потенциала упорядочения $V(R)$, направленному на улучшение сходства с экспериментальной картиной. Это означает, что предложенная модель позволяет качественно верно описать роль эффектов трехчастичного взаимодействия в образовании ближнего порядка в этих сплавах.

Для более тщательного исследования вопроса о знаке равновесного ближнего порядка в рассмотренных системах необходим, по-видимому, помимо «непарной» добавки к энергии упорядочения учет еще и собственно трехчастичных взаимодействий, а возможно, и членов следующего, четвертого порядка в ряду теории возмущений.

Таким образом, в данной работе установлено отсутствие дальнего порядка в сплавах титан—цирконий, титан—гафний и цирконий—гафний, имеющих эквиатомный состав, в области α -твердого раствора, и показано, что при длительном отжиге сплавов при 400°C в них наблюдается ближнее расслоение. Установлено также, что для описания равновесного ближнего порядка в исследованных сплавах с помощью метода псевдопотенциала учет членов второго порядка в ряду теории возмущения недостаточен и необходим учет членов третьего и более высоких порядков, соответствующих введению эффективного нецентрального взаимодействия в энергию упорядочения.

Московский госуниверситет
имени М. В. Ломоносова
Институт машиноведения
имени А. А. Благонравова АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
24 декабря 1979 г.;
в окончательном варианте —
16 мая 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smoluchowski R. Zirconium alloy systems. Theoretical survey. — In: Metallurgy of Zirconium, eds. B. Lustman, F. Kerze. — N. Y.: McGraw-Hill, 1955, p. 432—439.
2. Куприна В. В., Бернгард В. Б., Григорьев А. Т., Соколовская Е. М. Исследование превращений в твердом состоянии в сплавах системы титан—цирконий. — Вестник МГУ, Химия, 1966, вып. 5, с. 69—73.
3. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972, 328 с.
4. Jepsen O. Electronic structure and magnetic breakdown in titanium. — Phys. Rev. B, 1975, 12, p. 2988—2997; Jepsen O., Andersen O. K., Mackintosh A. R. Electronic structure of hcp transition metals. — Phys. Rev. B, 1975, 12, p. 3084—3103.
5. Sass S. L. The ω -Phase in Zr—25 at.% Ti Alloy. — Acta Met., 1969, 17, p. 813—820.
6. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977, 256 с.
7. Хаваджа Фарид А., Силонов В. М., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в системах Nb—V, Ta—V и Nb—Ta. — Изв. вузов, Физика, 1977, вып. 1, с. 11—16.
8. Кацнельсон А. А., Силонов А. М., Силонов В. М. Использование метода регуляризации для определения параметров ближнего порядка из диффузного рассеяния рентгеновских лучей. — В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1977, вып. 19, с. 81—87.
9. Уоррен Б. Е., Авербах Б. Л. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей. — В кн.: Современные физические методы исследования в металловедении. М.: Металлургиздат, 1958, с. 109—149.
10. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967, 336 с.
11. Khwaja F. A., Katsnelson A. A., Silonov V. M., Khrushchov M. M. A Pseudopotential Approach to the Electronic Theory of Short-Range Order. — Phys. stat. sol. (b), 1977, 82, p. 701—704.
12. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хрущов М. М. Парное взаимодействие и третий порядок теории возмущений в электронной теории двойных сплавов с ближним порядком. — ФТТ, 1978, 20, с. 2812—2815.

13. Singwi K. S., Tosi M. P., Sjolander A., Land R. H. Electron Correlations at Metallic Densities. — Phys. Rev., 1968, **176**, p. 589—599.
 14. Animalu A. O. E. Electronic Structure of Transition Metals. I. Quantum Defects and Model Potential. — Phys. Rev. B, 1973, **8**, p. 3542—3554.
 15. Кацнельсон А. А., Сплонов В. М., Хрущов М. М. Парное взаимодействие и третий порядок теории возмущений в электронной теории ближнего порядка в двойных сплавах. — ФТТ, 1977, **19**, с. 691—696.
-

УДК 669.293 : 669.784 : 539.219.3

ДИФФУЗИЯ УГЛЕРОДА В НИОБИИ

В. П. Жаринов, В. С. Зотов, Т. И. Мирошниченко,
Н. А. Николаев, Н. Б. Ушакова

Сделана попытка выяснить причины значительных расхождений литературных сведений о диффузии углерода в ниобии. Для этого использованы методы послойного радиометрического анализа и измерения внутреннего трения. Показано, что кривые проникновения могут быть представлены в виде суммы двух экспонент, описывающих распределение активного углерода в приповерхностном и глубинном участках. Параметры диффузии углерода, рассчитываемые по двум участкам, заметно различаются, что может быть причиной расхождения в литературных данных. Найдена температурная зависимость коэффициентов диффузии углерода в ниобии при 677—1300°С, отвечающая междоузельному коэффициенту диффузии.

Известно несколько работ [1—10], в которых изучалась диффузионная подвижность углерода в ниобии. Как видно из рис. 1, уровень подвижности (по данным различных исследователей) может изменяться в пределах нескольких порядков.

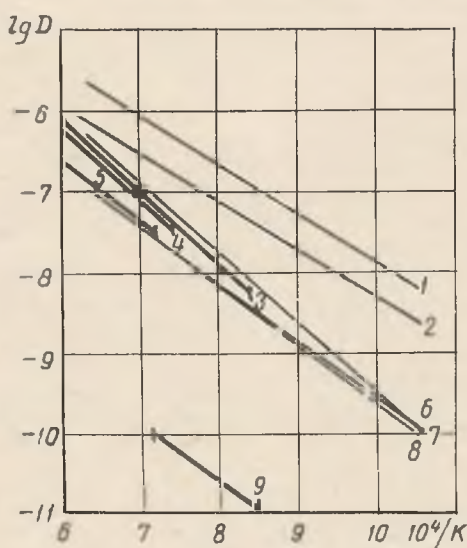


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии углерода в ниобии по данным различных исследований:

1 — [8—10]; 2 — [5]; 3 — [1, 9]; 4 — [3]; 5 — [7, 9]; 6 — [6]; 7 — [3]; 8 — [1, 9]; 9 — [2]. Тонкими линиями показаны зависимости, экстраполированные с низких температур на температурный интервал настоящей работы.

Настоящая работа посвящена выяснению причин указанных расхождений и уточнению параметров диффузии углерода в ниобии НВЧ со следующим содержанием примесей (вес. %): 0,01 С, $5 \cdot 10^{-3}$ Fe, 0,29 Ta, 0,01 Ti, $5 \cdot 10^{-3}$ Mo, $1 \cdot 10^{-3}$ O.¹

Гомогенизированные при 1300°С в течение 10 ч и исходные образцы шлифовали. На плоские поверхности наносили суспензию активного углерода в спирте. Затем образцы попарно были подвергнуты диффузионному отжигу и после отжига — послойному радиометрическому анализу с измерением интегральной активности остатка. Измерение активности проводили на установке малого фона УМФ-1500, а толщину снятых слоев определяли с помощью микрометрической головки ИКВ с ценой деления 1 мкм. Относительная погрешность измерения активности не превышала 5%; погрешность определения температуры составляла $\pm 5^\circ\text{C}$.

Кривая углерода в ниобии может быть представлена в виде суммы двух экспонент:

$$N(x) - N_1(x) - N_2(x) = A_1 \exp(-x^2/4D_1\tau) + A_2 \exp(-x^2/4D_2\tau). \quad (1)$$

Такое разложение выполнено с помощью ЭВМ «Мир-1» по специальной программе с минимизацией суммы квадратов отклонений [11, 12].

¹ Анализ на кислород методом активации нейтронами выполнен В. М. Ананьиним.

Пример обработанной таким образом кривой проникновения показан на рис. 2, а результаты расчетов по всем кривым приведены в таблице.

Кроме того, было измерено внутреннее трение (в.т.) образцов ниобия, отожженных в контакте с графитом при температурах 500—1120°С в течение 1—10 ч. Измерения проводили на релаксаторе для изучения затухания свободных изгибных колебаний. Спектр в.т. исходного ниобия и ниобия, содержащего повышенные неконтролируемые количества углерода (насыщение в результате взаимодействия с графитом), показан на рис. 3. Высота релаксационного максимума при 180°С изменялась со временем выдержки между окончанием отжига и началом проведения исследований в.т., что согласуется с данными работы [6] о нестабильности углеродного пика в ниобии. Расчет энергии активации проводили по формуле Верта—Маркса [13, 14], а коэффициент диффузии с помощью выражения

$$D = \frac{a^2}{36\tau}, \quad (2)$$

где $a = 0,3294$ Нм [15] — параметр решетки ниобия; τ — время релаксации.

В результате получена температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в ниобии в виде

$$D = 3,8 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{29\,000}{T}\right) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (3)$$

Данные настоящей работы свидетельствуют о том, что значительный разброс литературных сведений о диффузии углерода в ниобии может быть связан с методикой обработки экспериментальных результатов. Наличие двух одновременно протекающих процессов требует тщательного разделения их в первичных кривых проникновения. На уровень подвижности углерода заметное влияние оказывают неравновесные дефекты в ниобии, являясь своеобразными «ловушками». Гомогенизационный отжиг при 1300°С привел к повышению подвижности углерода, причем это повышение произошло как в глубинных, так и приповерхностных участках образцов.

Совпадение параметров диффузии, полученных в настоящей работе двумя различными методами (в.т. и глубинный участок по радиометрическому анализу), позволяет заключить, что в интервале от комнатной температуры до 1300°С механизм перемещения углерода в кристаллической решетке ниобия не изменяется.

Коэффициенты диффузии углерода в ниобии (продолжительность отжига 1,08 · 10⁴ с)

Температура °С	Исходный образец		Гомогенизированный образец	
	Приповерхностный участок	Глубинный участок	Приповерхностный участок	Глубинный участок
677	$(4,1 \pm 0,6) 10^{-13}$	$(3,1 \pm 0,7) 10^{-11}$	$(2,4 \pm 0,2) 10^{-12}$	$(4,6 \pm 1,3) 10^{-10}$
800	$(8,9 \pm 0,6) 10^{-12}$	$(2,7 \pm 0,8) 10^{-10}$	$(2,0 \pm 0,3) 10^{-11}$	$(4,1 \pm 0,2) 10^{-9}$
1000	$(2,9 \pm 0,4) 10^{-10}$	$(8,9 \pm 0,8) 10^{-9}$	$(9,6 \pm 3) 10^{-10}$	$(1,2 \pm 0,2) 10^{-8}$
1300	$(1,7 \pm 0,4) 10^{-8}$	$(2,80 \pm 0,04) 10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,4) 10^{-8}$	$(2,90 \pm 0,07) 10^{-7}$
D_0 , см ² /с	$0,10 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,14$	$(4,4 \pm 0,8) 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,8) 10^{-3}$
Q , ккал/моль	$49,4 \pm 1,8$	$45,9 \pm 0,5$	$45,7 \pm 2,9$	$28,9 \pm 3,6$

Снижение уровня подвижности и одновременное возрастание измененной энергии активации диффузии углерода в исходном ниобии (см. таблицу) может быть объяснено повышенной плотностью дислокаций в нем. Авторами [16, 17] было показано, что объемный коэф-

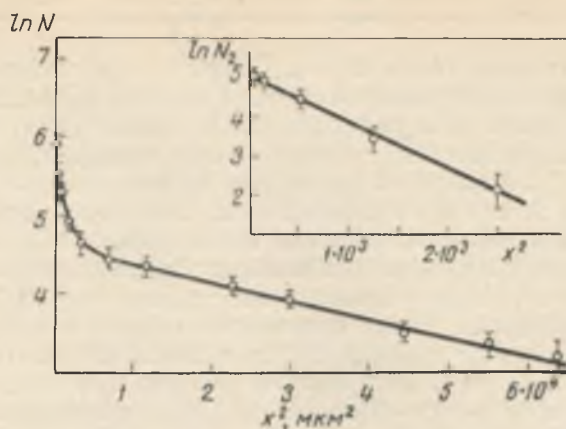


Рис. 2. Первичная кривая $N(x)$ проникновения углерода в ниобий ($T=1000^\circ\text{C}$, $\tau=1,08\cdot 10^4$ с) и приповерхностная компонента $N_2(x)$ в координатах $\ln N - x^2$.

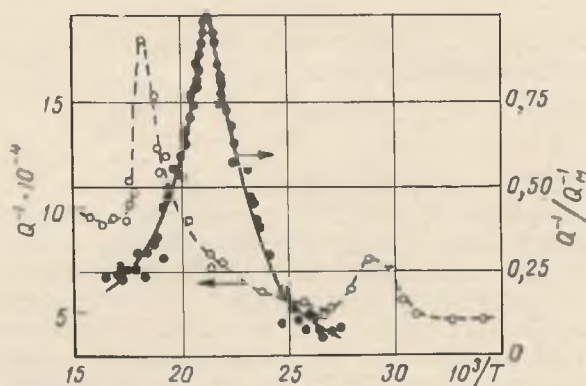


Рис. 3. Температурная зависимость в.т. исходного ниобия ($\circ$) и ниобия с повышенным содержанием углерода ($\bullet$).

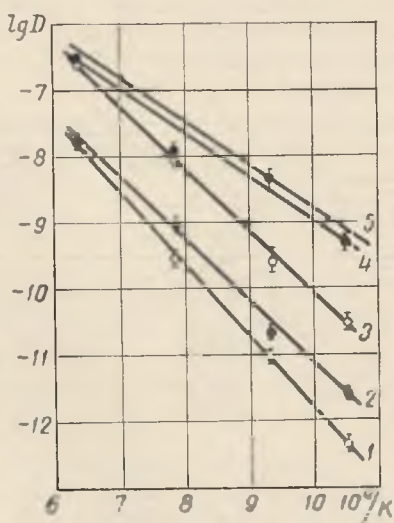


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии в исходном (кривые 1, 3) и гомогенизированном (2, 4) ниобии, рассчитанные по приповерхностным (1, 2) и глубинным (3, 4) участкам кривых проникновения; 5 — зависимость, полученная по данным в.т.

коэффициент диффузии связан с эффективным коэффициентом D^* зависимостью

$$D^* = \frac{D}{1 + p \frac{\tau}{\nu^*} \exp\left(\frac{B}{RT}\right)}, \quad (4)$$

где p — вероятность наличия дислокации на пути диффундирующего атома; ν и ν^* — частота колебаний атомов в правильном и искаженном участке кристаллической решетки соответственно; B — энергия связи атома с дислокацией.

Выражением (4) можно воспользоваться для оценки энергии связи B атомов углерода с дислокациями в ниобии, так как $\ln\left(\frac{D}{D^*} - 1\right)$ линейно зависит от обратной температуры. Для глубинных участков кривых проникновения энергия связи положительна, а для приповерхностных — отрицательна. Положительная величина энергии связи была установлена при диффузии азота в ниобии с различной степенью пластической деформации [18]. При диффузии как азота, так и углерода (глубинный участок кривой проникновения) эффект замедления диффузии возрастает с понижением температуры (рис. 4). Все это позволяет предположить, что глубинный участок кривых проникновения углерода в ниобий обусловлен диффузией одиночных внедренных атомов углерода.

В приповерхностной части кривых проникновения (см. рис. 2) низкие коэффициенты диффузии углерода могут определяться образованием пар «углерод—углерод», подвижность которых, как известно, ниже подвижности одиночных атомов [19]. К сожалению, нам неизвестны работы, посвященные анализу взаимодействия пар с дислокациями. Если различия коэффициентов диффузии углерода в исходном и гомогенизированном ниобии вызваны дислокациями, то по формуле (4) можно оценить энергии связи пар углерода с дислокациями (около — 9,6 ккал/моль). Разница энергий активации в приповерхностном и глубинном участках кривых проникновения в гомогенизированном ниобии может являться энергией связи между атомами углерода в паре ($16,8 \pm 6,5$ ккал/моль, см. таблицу). Авторы [20] наблюдали снижение подвижности кислорода на начальных этапах окисления ниобия и связывали это явление с растягивающими напряжениями в поверхностном слое. Окончательное заключение о природе возникновения приповерхностного участка на кривых проникновения углерода в ниобий требует дополнительных исследований.

Поступила в редакцию
21 июля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Powers R. W., Doyle M. V. Diffusion of Interstitial Solutes in the Group V Transition Metals — *Appl. Phys.*, 1959, 30, № 4, p. 514—524.
2. Гельд П. В., Любимов В. Д. Энергия активации подвижности Nb и C в металлическом ниобии и его карбидах. — *Порошковая металлургия*, 1963, № 4, с. 76—78.
3. Schmidt F. A., Carlson O. N. Electrotransport of carbon in niobium and tantalum. — *J. Less-Common Metals*, 1972, 26, № 2, p. 247—253.
4. Ткаченко В. Г., Алифанов Ю. П. Внутреннее трение и сегрегационные эффекты в металлах с ячеистой структурой — *Изв. АН СССР, Металлы*, 1974, № 3, с. 163—173.
5. Котельников Р. Б., Башлыков С. Н. и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1969, 372 с.
6. Powers R. W., Doyle M. V. Some Internal Friction Studies in Columbium — *Metals*, 1957, 9 (10), № 2, p. 1285—1287.

7. Наконечников А. И., Павлинов Л. В., Быков В. Н. Диффузия углерода в тугоплавких металлах с ОЦК решеткой. — ФММ, 1966, 22, вып. 2, с. 234—238.
 8. Wert C. A. Measurements on the Diffusion of Interstitial Atoms in BCC Lattices. — Appl. Phys., 1950, 21, № 11, p. 1196—1197.
 9. Дергунова В. С., Левинский Ю. В. и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия, 1974, 285 с.
 10. Прокошкин Д. А., Васильева Е. В. Сплавы ниобия. М.: Наука, 1974, 321 с.
 11. Зотов В. С., Николаев Н. А. Сборник программ для обработки диффузионных данных. Гос. рег. № Б709500 от 04.12.78. Свердловск, МИФИ-2, 1978, 66 с.
 12. Зотов В. С., Николаев Н. А. Метод обработки экспериментальных зависимостей, описываемых суммой двух экспонент. Свердловск, ЦНТИ информации, № 248—79, МИФИ-2, 1979, 6 с.
 13. Кристалл М. А., Головин С. А. Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия, 1976, 375 с.
 14. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974, 351 с.
 15. Корнилов И. И., Матвеева Н. М. и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М.: Наука, 1966, 351 с.
 16. Матосян М. А. Влияние дефектов кристаллического строения на диффузию углерода в сплавах железной группы. Автореф. канд. дисс., М.: ЦНИИЧМ, 1970, 23 с.
 17. Матосян М. А., Голыков В. М. Влияние предварительной пластической деформации на диффузию углерода в сплавах на железной основе. — ФММ, 1968, 25, вып. 2, с. 377—380.
 18. Прокошкин Д. А., Васильева Е. В. и др. Влияние дефектов структуры на диффузию азота в ниобии. — Изв. вузов, Цветная металлургия. 1966, № 3, с. 112—116.
 19. Wert C. A. Determination of the Diffusion Coefficient of impurities by unelastic Methods. In: «Physical Acoustics», v. 3, Part A, Academic Press, N.Y.—Ld., 1966, p. 251—258.
 20. Федоров Г. Б., Фетисов Г. В. Замедление диффузии кислорода в ниобии при начальном и низкотемпературном окислении. — В сб. Диффузионные процессы в металлах, вып. 3, Тула, 1975, с. 88—91.
-

УДК 669.715 : 539.376

СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ СПЛАВА АК4-1 В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

*Р. И. Кузнецова, Т. А. Малярова, В. П. Пойда,
Р. З. Валиев, Ю. Б. Тимошенко*

В режиме ползучести при постоянном напряжении исследована сверхпластичность промышленного сплава АК4-1 и изучены особенности порообразования и разрушения в этих условиях. Установлена тесная взаимосвязь между характером развития пористости и сверхпластичным поведением сплава. Показано, что в условиях оптимального течения уровень неопасной для разрушения зернограничной пористости может быть достаточно высоким и достигать 8%.

В последние годы установлено, что важным элементом микроструктурного состояния сверхпластичных материалов является зернограничная пористость. Во многих материалах: алюминиевой бронзе [1], латуни [2], нержавеющей стали [3], сплаве Al — 4 вес.% Ge [4], в классическом сверхпластичном сплаве Zn — 22% Al [5] — сверхпластичская деформация развивается при наличии пористости, и при этом достигаются хорошие показатели пластичности. Эти экспериментальные факты ставят под сомнение утвердившееся мнение о том, что развитие в условиях сверхпластичного течения зернограничной пористости вредное для сверхпластичности явление, приводящее только к преждевременному разрушению. В [6] была высказана мысль, что зернограничная пористость может быть структурным элементом, обеспечивающим легкое зернограничное проскальзывание — главный деформационный процесс сверхпластичного течения. В связи с вышеизложенным изучение взаимосвязи деформационных процессов с порообразованием в условиях сверхпластичного течения представляется важной экспериментальной задачей.

Промышленный сплав АК4-1 (1,9—2,7 Cu; 0,8—1,4 Fe; 0,8—1,4 Ni; 1,2—1,8 вес.% Mg; ост. Al) относится к числу кавитирующих в условиях сверхпластичности [7]. Поэтому он и был выбран объектом изучения.

Образцы сплава, который предварительно прошел термомеханическую обработку, обеспечивающую сверхпластичное состояние [8], вырезали для механических испытаний на растяжение с длиной рабочей части 0,01 м и сечением $0,003 \times 0,005$ м². Исследования сверхпластичности проводили в режиме ползучести при условии постоянства действующего напряжения течения, как и в [9], что необходимо для корректного нахождения связи сверхпластичных свойств материалов с внешними параметрами и структурными характеристиками. Интервал выбранных напряжений $\sigma = 3,0—12,5$ МН/м², температура испытания 520°С. Образцы, деформированные до разрушения или до заданной степени деформации, сразу же после окончания опыта закаливали в воде при комнатной температуре для сохранения структурного состояния, отвечающего условиям ползучести.

Пористость образцов сплава АК4-1 изучали металлографически с использованием оптической микроскопии и по данным об изменении плотности. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания и определяли по формуле

$$\rho = \frac{P_0}{F_0 - F_{ж}} (\rho_{ж} - \rho_{возд}) + \rho_{возд},$$

где P_0 и $P_{ж}$ — вес образца на воздухе и в жидкости; $\rho_{ж}$ и $\rho_{возд}$ — плотность жидкости и воздуха при температуре взвешивания. Взвешивание производили с точностью $1 \cdot 10^{-7}$ кг, температуру взвешивания контролировали с точностью 0,25°. Для взве-

шивания использовали либо дистиллированную воду, либо четыреххлористый углерод. Выбранные условия эксперимента позволили определять плотность образцов с погрешностью, не превосходящей 0,1%.

Экспериментальные кривые ползучести перестраивали в координатах истинная деформация — время, $\epsilon_{\text{ист}} = f(t)$. Ряд таких кривых для некоторых из использованных значений σ показан на рис. 1. Эти кривые для сверхпластичного сплава АК4-1 имеют следующие характерные особенности. При малых и средних σ (3,0—9,0 МН/м²) кривая ползучести делится на два ярко выраженных участка с сильно различающимися скоростями ползучести.

Первый участок характеризуется постоянством истинной скорости деформации с тенденцией к ее увеличению, проявляющейся при средних скоростях. На этом участке скорость наибольшая, а накапливаемая деформация составляет большую часть достигаемой к моменту разрушения деформации δ . На втором участке ползучести, который отделен от первого сравнительно узкой переходной областью, скорость ползучести на порядок ниже средней скорости деформации первого участка и уменьшается в ходе ползучести. При малых σ временная протяженность второго участка в 4—5 раз превосходит таковую для первого. С увеличением σ относительная протяженность второго участка сокращается и, начиная с $\sigma = 9,0$ МН/м², он утрачивается;

вся кривая ползучести состоит только из первого участка с высокой скоростью ползучести. Для указанных кривых характерно отсутствие третьей ускоренной стадии ползучести, обычно предшествующей разрушению.

Для построения зависимости напряжение — истинная скорость деформации, необходимой для анализа сверхпластичных свойств, использовали средняя скорость деформации $\epsilon_{\text{ист}}$ на протяжении всей ползучести и средние скорости деформации первого $\epsilon_{1\text{ист}}$ и второго $\epsilon_{2\text{ист}}$ участка кривой ползучести. На рис. 2 приведены эти зависимости в логарифмическом масштабе. Видно, что ни зависимость $\lg \sigma = f(\lg \epsilon_{\text{ист}})$, ни $\lg \sigma = f(\lg \epsilon_{2\text{ист}})$ не имеют характерного для сверхпластичности сигмоидального вида, а показатель скоростной чувствительности напряжения течения m , который определяли по наклону этих зависимостей, лежит для них в пределах 0,20—0,27. Зависимость $\lg \sigma = f(\lg \epsilon_{1\text{ист}})$ проявляет ярко выраженный сигмоидальный характер и может быть разделена на скоростные области I, II, III. В области средних скоростей II она имеет наибольший наклон и точку перегиба, соответствующую максимальному значению $m = 0,47$ на зависимости $m = f(\lg \epsilon_{1\text{ист}})$ (кривая 4, рис. 2). И сигмоидальный характер кривой $\lg \sigma = f(\lg \epsilon_{1\text{ист}})$, и высокие значения m , и коррелирующая с m зависимость пластичности сплава от напряжения (рис. 3, кривая 1) свидетельствуют о том,

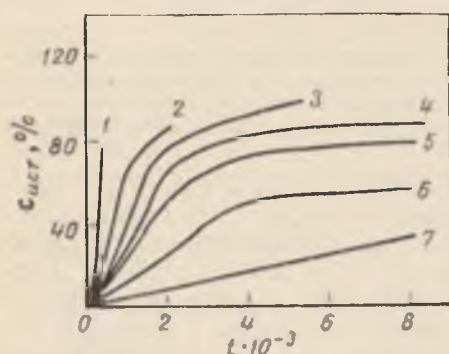


Рис. 1. Истинные кривые ползучести образцов сплава АК4-1 при 520°С и напряжениях 10,0 (1); 7,5 (2); 6,25 (3); 5,5 (4); 5,0 (5); 4,2 (6) и 3,0 (7) МН/м².

что сплав АК4-1 проявляет сверхпластичные свойства в условиях ползучести. При этом его сверхпластичность обусловлена процессами, развивающимися на первом участке кривой ползучести, когда скорость ползучести велика. Именно в условиях сверхпластичного течения образец накапливает основную часть деформации, а затем выходит из состояния сверхпластичности в результате структурных изменений.

Металлографические исследования показали, что во всем интервале используемых напряжений разрушение происходит хрупко без образования шейки по одной из множества магистральных трещин (рис. 4а). Магистральные трещины появляются в момент перехода образца от первой быстрой стадии ползучести ко второй медленной или к моменту разрушения для образцов, не имеющих второго участка ползучести. На этом этапе другие микроструктурные изменения не происходят, зерна не меняют своих размеров. По всей рабочей части образцов на участках между магистральными трещинами обнаруживается обильная зернограницная пористость в виде

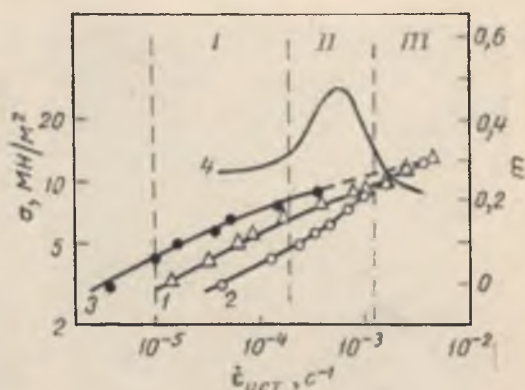


Рис. 2. Зависимости $\lg \sigma = f(\lg \dot{\epsilon}_{\text{пст}})$ — кривая 1; $\lg \sigma = f(\lg \dot{\epsilon}_{\text{пст}})$ — кривая 2; $\lg \sigma = f(\lg \dot{\epsilon}_{\text{пст}})$ — кривая 3; $m = f(\lg \dot{\epsilon}_{\text{пст}})$ — кривая 4, для сплава АК4-1 ($T = 520^\circ \text{C}$).

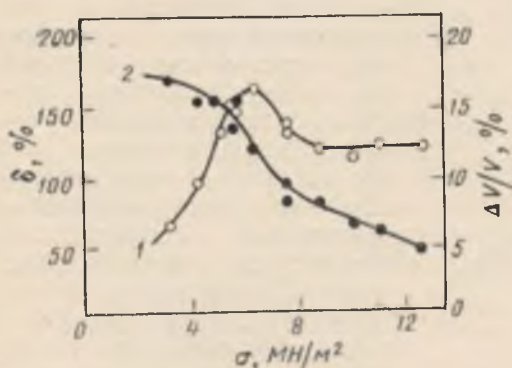


Рис. 3. Зависимости удлинения к моменту разрушения δ (1) и относительной пористости $\Delta V/V$ (2) рабочей части образцов сплава АК4-1, доведенных до разрушения, от напряжения σ ($T = 520^\circ \text{C}$).

множества изолированных пор (рис. 4б). Образцы в исходном состоянии имеют незначительное количество пор. Для образцов, отожженных без нагрузки при температуре испытания, характерно увеличение пористости со временем отжига, сопровождающееся поверхностным вспучиванием материала. В таких областях вспучивания группируется множество мелких пор. Количественные данные об объеме пористости в образцах сплава АК4-1 были получены из измерений плотности. На рис. 3 (кривая 2) приведены значения относительной пористости $\Delta V/V$ рабочей части образцов, доведенных до разрушения в условиях ползучести при разных σ . Эти значения относятся только к замкнутой пористости без открытых магистральных трещин. Получение таких данных достигалось путем использования хорошо затекающей в открытые поры жидкости, в которой производится взвешивание. Отчетливо видно снижение объема пористости разрушенных образцов с увеличением σ , наиболее резкое в области II оптимального сверхпластичного течения.

Более наглядное представление о характере развития пористости дают зависимости относительного объема пористости от времени пребывания под нагрузкой, показанные на рис. 5, которые оказались сходными с кривыми ползучести. Сравнение рис. 5 с рис. 1 показывает,

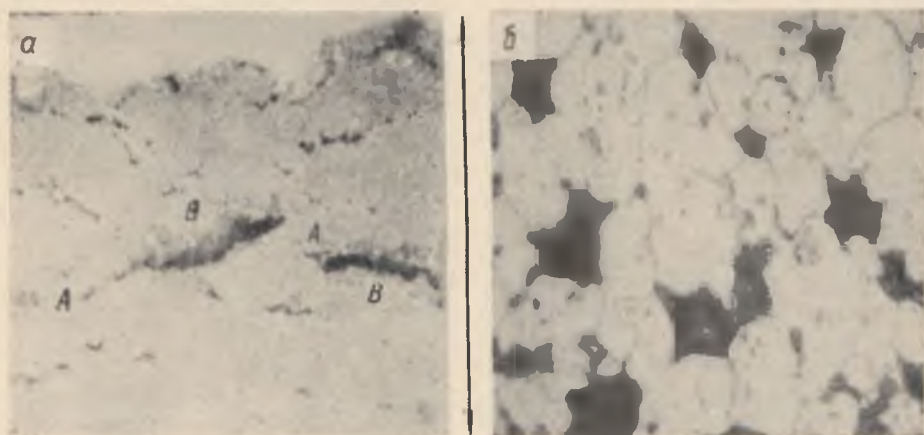


Рис. 4. Микрофотография поверхности (а, $\times 21$) и внутренней пористой структура (б, $\times 315$) образца сплава АК4-1, доведенного до разрушения при $\sigma = 6,25 \text{ МН/м}^2$. Направление растяжения указано стрелкой ($T = 520^\circ \text{C}$).

что на стадии быстрого сверхпластичного течения во всей области использованных σ происходит интенсивный рост объема пористости; с переходом же на второй медленный участок ползучести накопление

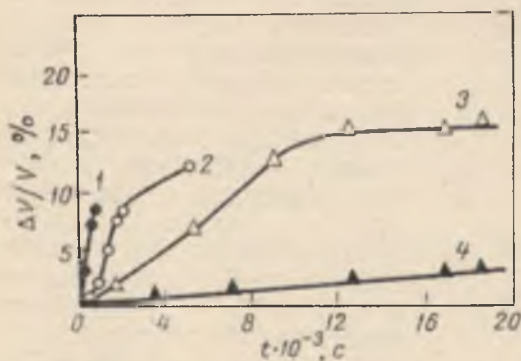


Рис. 5. Развитие пористости в образцах сплава АК4-1 в процессе ползучести при напряжениях 8,75 (1); 6,25 (2); 3,0 (3) МН/м^2 . Четырехпористость отожженного без нагрузки образца ($T = 520^\circ \text{C}$).

пористости существенно замедляется и идет со скоростью, сопоставимой со скоростью роста пористости в образцах, отожженных без нагрузки (рис. 5, кривая 4). На этом медленном этапе ползучести, как показали металлографические исследования, формируются магистральные трещины, приводящие в конечном итоге к разрыву. Объем развивающейся в сплаве АК4-1 пористости велик. Он достигает 5—17% к моменту разрушения в изученном интервале σ без учета открытых магистральных трещин.

Экспериментальные факты о поведении сплава АК4-1 и развитии пористости в процессе ползучести на первый взгляд могут показаться парадоксальными. Действительно, с момента формирования магистральных трещин ползучесть не ускоряется и не выходит на третью ускоренную, завершающуюся быстрым разрушением стадию, как это обычно случается, а напротив, переходит на стадию медленной и длительной ползучести. При напряжении $\sigma = 6,25 \text{ МН/м}^2$, обеспечивающем оптимальное сверхпластичное течение на первой стадии ползучести, на второй стадии время жизни

вдвое больше, чем на первой, а скорость деформации почти на порядок ниже. Для меньших σ эти различия выражены еще ярче (см. рис. 1 и 2). Эти закономерности могут быть поняты на основе представлений о характере сверхпластичного течения в пористом материале [6, 10].

В сплаве АК4-1 уже к началу деформации имеется зернограничная пористость, которая нарастает в процессе отжига. Причиной ее возникновения, как и в сплаве Al—4 вес.% Ge [4], может быть фазовая неравновесность структуры сплава. Эта зернограничная пористость, непрерывно генерируемая при отжиге самим объектом и развивающаяся в условиях сверхпластичного течения, облегчает зернограничное проскальзывание — главный деформационный процесс сверхпластичного течения, с чем, по-видимому, и связаны высокие значения скорости на первой стадии ползучести и ее нарастание в оптимальной области сверхпластичного течения. Пока поры индивидуальные и не объединяются в магистральные, процесс течения идет как сверхпластический. Как показывает настоящий эксперимент, уровень такой пористости в условиях оптимального сверхпластического течения может быть достаточно высоким, около 8% (см. рис. 5, кривая 2). Только чрезмерное накопление пористости приводит к слиянию пор в отдельных местах, к возникновению и дальнейшему развитию магистральных трещин.

С появлением магистральных трещин меняется напряженное состояние деформируемого объекта. В сечении образца, прилегающем к устью трещины (позиции А на рис. 4а), напряжения увеличиваются и выходят из области, обеспечивающей оптимальное сверхпластичное течение. Участки, лежащие у оснований магистральных трещин (позиции В на рис. 4а), оказываются разгруженными и практически выбывают из деформационного процесса. Течение становится не сверхпластичным, скорость резко падает. Ползучесть переходит на вторую медленную стадию, на которой подрастают магистральные трещины, подготавливая разрушение. Их рост идет очень медленно. И в том, что даже в таких условиях перенапряжения у устья магистральная трещина не представляет катастрофической опасности для разрушения, свидетельство тому, что индивидуальные зернограничные поры в условиях оптимального сверхпластичного течения не могут рассматриваться как очаги разрушения, пока не превзойден опасный уровень пористости.

Харьковский госуниверситет
им. А. М. Горького

Уфимский авиационный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию
13 мая 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taplin D. M. R., Sagat S. The Tensile Characteristics of a Superplastic Aluminium Bronze. — *Mat. Sci. Eng.*, 1972, 9, p. 53—55.
2. Sagat S., Taplin D. M. R. Fracture of Superplastic Ternary Blass. — *Acta Met.*, 1976, 24, p. 307—315.
3. Smith C. I., Norgate B., Ridley N. Superplastic Deformation and Cavitation in a Microduplex Stainless Steel. — *Met. Sci.*, 1976, 10, p. 182—188.
4. Kuznetsova R. I., Zhukov N. N. Structural Peculiarities of the Superplastic Behaviour of the Alloy Al—4 wt.% Ge Due to Porosity. — *Phys. stat. sol. (a)*, 1978, 50, p. 385—391.
5. Ishikawa H., Bhat D. G., Mohamed F. A., Lengdon T. G. Evidence for Cavitation in the Superplastic Zn—22 Pct Al Eutectoid. — *Met. Trans.*, 1977, 8A, p. 523—525.

6. Кузнецова Р. И. Роль зернограницной пористости в сверхпластичности. — ФММ, 1978, 45, вып. 3, с. 641—646.
 7. Рабинович М. Х., Трифонов В. И., Тимошенко Ю. Б. и др. Влияние сверхпластической деформации на структуру и свойства промышленных алюминиевых сплавов. — В кн.: I Всесоюзная научно-техническая конференция «Сверхпластичность металлов». Тезисы докладов. Уфа: Уфимский авиационный институт, 1978, с. 27—29.
 8. Трифонов В. Г., Рабинович М. Х., Тимошенко Ю. Б., Свияжский Г. Я. Сверхпластичность промышленных алюминиевых сплавов. — В кн.: I Всесоюзная научно-техническая конференция «Сверхпластичность металлов». Тезисы докладов. Уфа: Уфимский авиационный институт, 1978, с. 72—74.
 9. Кузнецова Р. И., Жуков Н. Н. Сверхпластичность сплава Al — 4 вес. % Ge. — ФММ, 1977, 44, вып. 6, с. 1277—1281.
 10. Кузнецова Р. И., Жуков Н. Н. Структурные изменения при сверхпластической деформации сплавов Al—Ge. — ФММ, 1979, 47, вып. 6, с. 1281—1287.
-

УДК 669.293'296'784 : 539.4.015

**ПРИРОДА ВТОРИЧНЫХ ФАЗ
И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ В СПЛАВЕ
НИОБИЙ—ЦИРКОНИЙ—УГЛЕРОД**

*А. Д. Коротаев, А. Н. Тюменцев, М. Г. Глазунов, Л. М. Дижур,
А. И. Якушина, С. П. Семкин, Т. И. Витковская*

Для выяснения природы изменения пластичности в сплаве $Nb+1\% Zr+0,1\% C$ проведено исследование закономерностей фазовых превращений в процессе термообработок сплава, приводящих к изменению его пластичности. Показано, что дисперсионное и твердорастворное упрочнение не оказывают влияния на пластичность. Обнаружена дефектная слоистая структура метастабильного карбида ниобия в сплаве, которая является результатом превращения $\epsilon-Nb_3C_2$ в α -карбид Nb_2C , протекающего в метастабильной фазе при закалке и последующих термообработках. Исследованы кристаллографические особенности этого превращения. Установлена корреляция между уровнем пластичности сплава и тонкой структурой метастабильной фазы, формирующейся в процессе $\epsilon \rightarrow \alpha$ превращения.

В процессе термообработок и ряда технологических операций дисперсионно-твердеющих сплавов ниобия с карбидным упрочнением в них развивается низкотемпературная хрупкость [1—3], что связывается с рядом факторов: с упрочнением материала при выделении мелкодисперсных фаз [1, 3], с образованием грубодисперсных выделений фазы $\beta-Nb_2C$ [1, 2], твердорастворным упрочнением матрицы углеродом. В результате выделения высокодисперсных когерентных фаз резко усиливается локализация сдвига [4]. В этом случае снижение пластичности следует ожидать вследствие образования зародышевых микротрещин в вершине заторможенной полосы скольжения.

Однако до сих пор механизм влияния грубодисперсных выделений $\beta-Nb_2C$ и относительная роль указанных выше факторов при изменении пластичности карбидоупрочненных сплавов остаются неясными. Это объясняется, во-первых, сложностью гетерофазного состояния сплавов, отвечающего, как правило, сосуществованию фаз различной природы, дисперсности и распределения, во-вторых, исключительно высокой скоростью выделения и сложной последовательностью развития фаз в обсуждаемых сплавах [1—3]. Для выяснения природы изменения пластичности необходимы комплексные исследования последовательности превращений, природы, дисперсности и распределения вторичных фаз с параллельным изучением механизма деформации и разрушения.

В данной работе проведено такое исследование на примере сплава $Nb+1\% Zr+0,1\% C$ (вес.%) после различных обработок. Как показывает анализ литературных данных [1—3], основные закономерности фазовых превращений в этом сплаве типичны для широкого класса карбидоупрочненных ниобиевых сплавов. Поэтому найденные для $Nb-Zr-C$ закономерности должны быть свойственны карбидоупрочненным сплавам на основе Nb.

Изучена последовательность фазовых превращений в сплаве при термообработках, оказывающих заметное влияние на пластичность. Оценку пластичности сплава проводили измерением угла изгиба до разрушения на образцах толщиной 1 мм. Уровень прочностных характеристик оценивали измерением микротвердости на при-

боре ИМТ-3 при нагрузке на индентор 1 Н. Микроструктуру и фазовый состав исследовали методом электронной микроскопии тонких фольг и реплик. При изготовлении фольг начальную стадию утонения образцов проводили путем химического растворения в смеси 30% HF + 70% HNO₃. После достижения толщины ~0,3 мм применяли электрополировку в холодном ($T \sim 10^\circ\text{C}$) электролите состава 15% HF + 85% H₂SO₄ при напряжении 10 В. Катоды изготавливали из графита. Для экстракции вторичных фаз при исследовании реплик шлифы после электрополировки перед напылением подтачивали в смеси 60 мл HCl + 30 мл HF + 60 г FeCl₃ + 120 мл H₂O. Этот же травитель использовали для отделения реплик. В качестве эталона при электронографическом анализе вторичных фаз на реплики напыляли алюминий. Для изучения ранних стадий распада была использована методика изучения временной зависимости электросопротивления.

Как видно из рис. 1, после закалки со скоростью 400 град/с от температуры ($T = 1800^\circ\text{C}$) однофазного состояния пластичность сплава невысока — угол изгиба α до разрушения при комнатной температуре составляет 90° . При

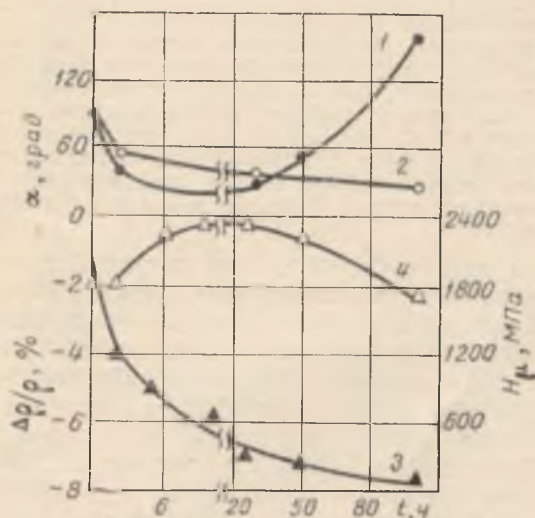


Рис. 1. Изменение угла изгиба до разрушения (кривые 1, 2), электросопротивления (3) и микротвердости (4) закаленных ($dT/dt \approx 400$ град/с) образцов сплава Nb+1% X Zr+0,1% C в зависимости от времени отпуска при 850°C (2) и 1000°C (1, 3, 4).

уменьшении скорости закалки (охлаждение с выключенной печью), как и в результате отпусков при 1000°C ($t < 20$ ч) и 850° после закалки, пластичность снижается (кривые 1, 2, рис. 1). Повышение пластичности наблюдается после длительных ($t > 50$ ч) отпусков закаленных образцов при 1000°C , а также в результате кратковременных ($t \approx 2$ ч) отпусков при $1200, 1300^\circ\text{C}$.

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры сплава показало, что в закаленных и охлажденных с печью от температуры однофазности образцах качественного различия микроструктуры не наблюдается. И в том и в другом

случае в объеме и на границах зерен обнаружены грубодисперсные пластинчатые выделения (рис. 2а, б). На рис. 2а на извлеченных на реплику частицах хорошо видна тонкая полосчатая структура выделений. Согласно [1–3], эта фаза представляет собой метастабильный карбид. Однако особенности структуры и последовательность ее изменения, как и состояние твердого раствора в зависимости от условий обработки сплавов, до сих пор не изучались. В настоящей работе проведено последовательное изучение этих вопросов. Оценку пересыщения твердого раствора по углероду проводили путем изучения эффектов старения исходных образцов при $800\text{--}1300^\circ\text{C}$.

С использованием указанных выше методик в закаленных и охлажденных с печью образцах на ранних стадиях старения ($t \leq 10$ ч) при 800°C процессов распада обнаружить не удастся. Это свидетельствует либо об отсутствии пересыщения в образцах, либо о том, что ввиду низкой диффузионной подвижности атомов для распада при 800°C требуется большее время. Между тем хорошо известно [5, 6], что в бинарных сплавах Nb—C пересыщение по углероду при 800°C

снимается в течение $t < 30$ с, поскольку распад сплава контролируется диффузией углерода с энергией активации $Q \approx 138$ кДж/моль. Поэтому предположили, что указанное выше подавление процессов распада в Nb—Zr—C связано с образованием комплексов атомов углерода и циркония. Поскольку процессы распада в таком случае должны быть связаны с миграцией или разрушением комплексов, энергия активации процессов распада в тройных сплавах существенно повышается. Если высказанные предположения верны, то, во-первых, процессы распада должны развиваться при более высоких, нежели для сплавов Nb—C, температурах; во-вторых, вместо карбидов ниобия следует ожидать выделения обогащенных цирконием стабильных карбидов (ZrNb)C.

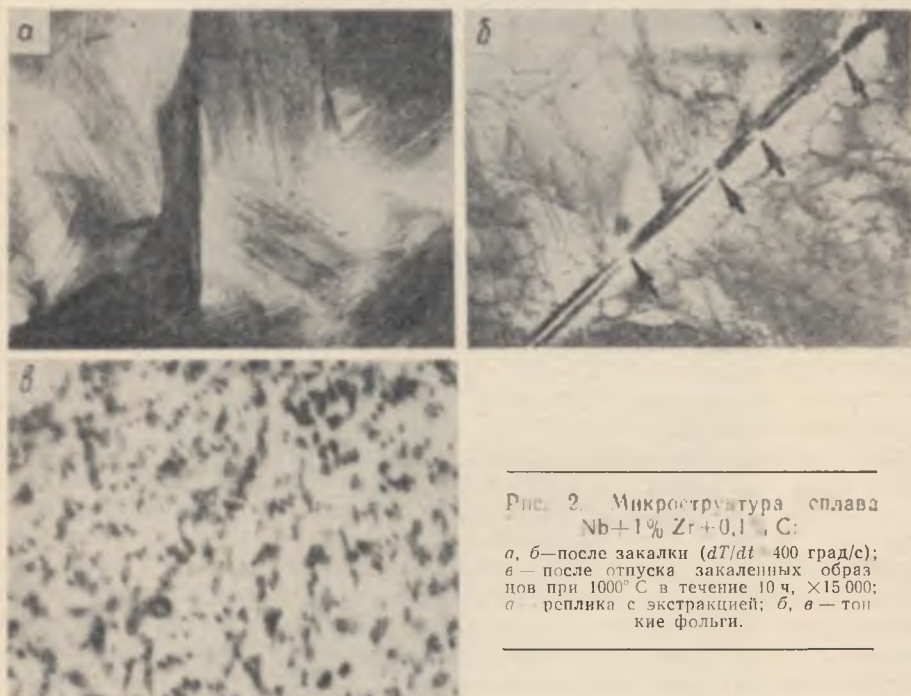


Рис. 2. Микроструктура сплава Nb+1% Zr+0,1% С:

а, б—после закалки (dT/dt 400 град/с);
в — после отпуска закаленных образцов при 1000° С в течение 10 ч, $\times 15\,000$;
а — реплика с экстракцией; б, в — тонкие фольги.

Действительно, после отпуска в течение 2 ч при 1000°С наблюдается значительное снижение электросопротивления в закаленных образцах (рис. 1, кривая 3). Общий эффект снижения ρ при 1000°С оказывается того же порядка ($\Delta\rho/\rho \approx 10\%$), что и наблюдаемый в сплаве Nb + 0,3 ат. % С [6]. Электронно-микроскопически в тонких фольгах каких-либо структурных изменений после отпуска в течение 2 ч зафиксировать не удалось. Микроструктура в этом случае аналогична представленной на рис. 2б. Образование мелкодисперсных выделений обнаруживается лишь после отпуска свыше 5 ч (рис. 2в). С увеличением времени отпуска до 100 ч происходит рост частиц выделившейся фазы путем распада твердого раствора (о чем свидетельствует снижение электросопротивления), так что после отпуска в течение 100 ч частицы достигают размеров ~ 20 нм. Сохранение линии нулевого контраста свидетельствует о когерентном сопряжении этих частиц с матрицей. Проведенный на репликах с экстракцией электронографический анализ показал, что выделяющаяся фаза представляет собой карбид (ZrNb)C с ГЦК решеткой и параметром $a = (0,462 \pm 0,002)$ нм.

Таким образом, в исследуемом сплаве при наличии достаточно высокого пересыщения твердого раствора по углероду после закалки скорость распада при $800-1000^{\circ}\text{C}$ много ниже скорости распада в бинарном сплаве Nb—C. Поэтому интересно провести сравнительную оценку уровня пересыщения твердого раствора по углероду в исследуемом нами сплаве и сплавах Nb—C по данным [6]. Согласно [6], в результате твердорастворного упрочнения при растворении 1 ат. % C в ниобии увеличение микротвердости последнего составляет $\Delta H_k \approx 2000$ МПа. Проведенные нами эксперименты показали, что микротвердость охлажденных с печью образцов равна 1200 МПа и значительно ниже микротвердости закаленных ($H_k \approx 1800$ МПа). Если предположить, что такое различие обусловлено твердорастворным упрочнением, то, согласно [6], содержание углерода в закаленных образцах в твердом растворе превышает таковое в охлажденных с печью образцах на 0,3 ат. %. Сам факт достижения столь высокого пересыщения твердого раствора в сплаве Nb—Zr—C при скорости охлаждения ~ 400 град/с также свидетельствует о стабилизации твердого раствора при легировании бинарного сплава Nb—C цирконием, поскольку в бинарном сплаве для достижения аналогичного пересыщения необходимы скорости закалки не ниже 10^4 град/с [5].

Параллельно с распадом твердого раствора при 1000°C происходит изменение структуры метастабильной фазы. Обнаруженная в данной работе дефектная слоистая структура этой фазы (рис. 2а) наблюдается во всех без исключения структурных состояниях. Электронно-микроскопическое исследование без применения электронографического анализа не позволило обнаружить каких-либо изменений в структуре, дисперсности, характере распределения частиц метастабильной фазы в процессе кратковременных отжигов при $800-1000^{\circ}\text{C}$ закаленных образцов. Изменение структуры метастабильной фазы обнаруживается после указанных термообработок при электронографическом анализе. Закаленному состоянию соответствуют полученные от метастабильной фазы электронограммы с тяжами (рис. 3а), направление которых нормально плоским дефектам фазы. Кроме того, вблизи структурных максимумов на тяжах наблюдаются дополнительные дифракционные максимумы типа сателлитов, расстояние которых от основных отражений колеблется от 3,5 до 5,5 $1/\text{нм}$. Тяжи на всех электронограммах расположены в одном кристаллографическом направлении, межплоскостное расстояние вдоль которого равно $0,257 \pm \pm 0,002$ нм. Ни один из известных метастабильных карбидов ниобия не имеет указанного значения d (см. таблицу).

Межплоскостные расстояния, соответствующие ближайшим дифракционным максимумам, на электронограммах, снятых с плоскости плотной упаковки ($d=0,264$ и $0,268 \pm 0,002$ нм), близки к значениям, указанным в [1] для ϵ -карбида (см. таблицу).

Полученные результаты позволяют предположить, что в закаленном сплаве Nb—Zr—C метастабильная фаза представляет собой искаженный в направлении, нормальном плотноупакованным плоскостям, ϵ -карбид. По-видимому, указанное искажение решетки связано с наличием тонких, плоских дефектов, которые приводят к появлению тяжей на электронограммах. Образование дополнительных максимумов типа сателлитов может быть связано с квазипериодическим распределением дефектов.

На рис. 3б приведена электронограмма метастабильного карбида после отжига закаленного образца при 1000°C в течение 2 ч. Расшифровка электронограмм показала, что карбиды представляют собой

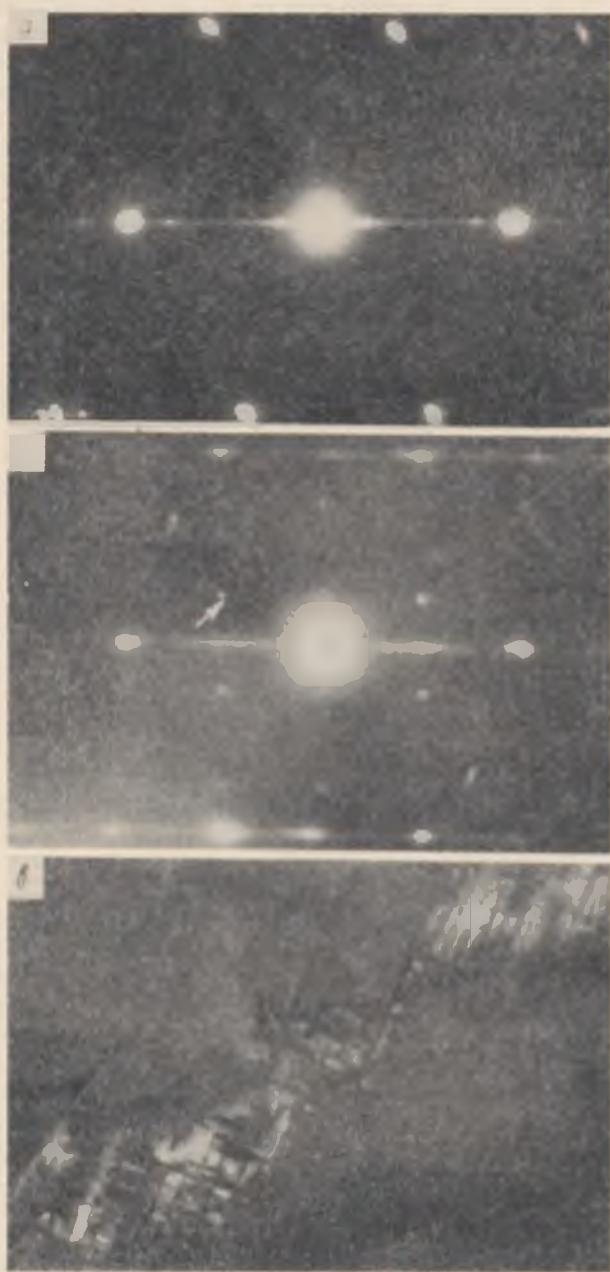


Рис. 3. Электронограммы выделений метастабильного карбида ниобия в сплаве $\text{Nb}+1\% \text{Zr}+0,1\% \text{C}$ после закалки со скоростью 400 град/с (а), отжига закаленных образцов 1000°C , 2 ч (б) и темнопольное изображение в сверхструктурном (110) рефлексе (на рис. 3б указано стрелкой) метастабильного карбида после закалки и последующего отжига 1000°C , 2 ч (в); в — $\times 30\,000$.

фазу α -Nb₂C. Наличие слабых сверхструктурных максимумов 100, 010, 110, 300 свидетельствует об упорядоченном распределении атомов углерода в решетке карбида. Слоистая структура фазы и тяжи на электронограммах сохраняются, однако сателлиты исчезают. Параметр решетки в направлении, нормальном слоистой структуре, после отжига 1000° С, 2 ч равен $0,249 \pm 0,001$ нм, что соответствует расстоянию между плотноупакованными плоскостями (020) в орторомбической решетке α -Nb₂C. Таким образом, в процессе отжига 1000° С, 2 ч искаженный ϵ -карбид превращается в α -карбид Nb₂C. Очевидно, на первой стадии превращения происходит образование карбида β -Nb₂C с ГПУ решеткой. Упорядочение атомов углерода определяет «растяжение» ГПУ решетки β -Nb₂C в направлении, нормальном плотноупакованным плоскостям (от $d=0,247$ нм для β -Nb₂C до $d=0,249$ нм для α -Nb₂C), и деформацию решетки в плоскости базиса в соответствии с рис. 4.

Межплоскостные расстояния ϵ -, β - и α -карбидов ниобия

ϵ -Nb ₃ C ₂ [2]		β -Nb ₂ C, ГПУ [2]		β -Nb ₂ C, ГПУ, $a=0,312$; $c=0,495$ [7]			α -Nb ₂ C, орторомбич.; $a=1,092$; $b=0,497$; $c=0,309$; [7]		
d , нм	I	d , нм	I	d , нм	I	(hkl)	d , нм	I	(hkl)
0,268	Сл.	0,271	Ср.	0,268	60	100	0,273	20	400
0,264	Сл.	0,249	Ср.	0,247	60	002	0,269	50	201
0,250	С	0,238	С	0,235	100	101	0,249	80	020
0,247	С	0,184	Ср.	0,181	60	102	0,239	80	410
0,227	С	0,157	Ср. с.	0,155	60	110	0,237	100	211

Примечание. Сл. — слабая интенсивность, Ср. — средняя, С — сильная.

Превращение в метастабильной фазе с различной степенью завершенности может происходить и при охлаждении сплава от однофазного состояния при изменении скорости охлаждения. Так, после нагрева закаленных образцов до 900° С и последующего охлаждения с печью без изотермической выдержки обнаружены метастабильные карбиды, электронограммы которых аналогичны полученным после закалки, и карбиды с весьма размытыми максимумами интенсивности на местах сверхструктурных отражений в α -Nb₂C. Одновременное появление серии дополнительных максимумов на тяжах свидетельствует о целом наборе подрешеток плоских дефектов на ранних стадиях превращения метастабильного карбида. После нагрева закаленных образцов до 1000° С и охлаждения с печью без изотермической выдержки на электронограммах появляются четкие сверхструктурные отражения от подрешетки углерода. На тяжах обнаруживаются дополнительные максимумы интенсивности вблизи положения рефлексов (010) решетки α -карбида Nb₂C.

Аналогичные рассмотренным выше эффекты наблюдаются при охлаждении образцов с выключенной печью от температуры однофазного состояния и в процессе старения при 800° С закаленных образцов.

Таким образом, превращение ϵ -карбида при 800—1000° С или охлаждением образцов с печью связано как с упорядочением атомов углерода, так и со сложной перестройкой решетки, включающей появление тонких плоских дефектов и изменение набора их подрешеток. Не исключено, что наличие дополнительных максимумов интенсивности на тяжах и искажение решетки ϵ -карбида в нормальном плотноупакованной плоскости в направлении может быть обусловлено зарождением

и квазипериодическим распределением прослоек новой фазы в плотноупакованных плоскостях. Поскольку при этом наблюдаются эффекты упорядочения по углероду, возможно, такие прослойки представляют собой зародыши $\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$.

Отметим также, что на границах зерен исследуемого сплава в закаленном состоянии, в отличие от объема зерна, в частицах метастабильной фазы обнаруживается аналогичное наблюдаемому после отжига 1000°C , 2 ч (см. рис. 3б) упорядочение атомов углерода и решетка этой фазы близка к решетке α -карбида Nb_2C . Это связано с более полным завершением $\epsilon\text{-Nb}_3\text{C}_2 \rightarrow \alpha\text{-Nb}_2\text{C}$ превращения на границах зерен в процессе закалки.

Исследование темнопольного (в рефлексе подрешетки углерода) изображения метастабильной фазы, образующейся в процессе $\epsilon \rightarrow \alpha$

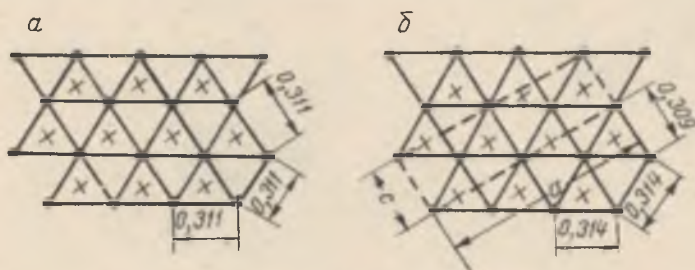


Рис. 4. Проекция решеток β (а) и α (б) карбидов ниобия на плоскость плотной упаковки:

— — — элементарная ячейка α -карбида; $a=1,092$; $c=0,309$ нм. Атомы углерода на рисунке не показаны.

превращения, показало (см. рис. 3в), что в частицах наблюдается либо чередование прослоек упорядоченной ($\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$) и неупорядоченной (β) фаз, либо разориентированных на 60° в плоскости плотной упаковки упорядоченных доменов α -фазы. Анализ сопряжения решеток доменов упорядоченной α -фазы, либо α - и β -фаз (см. рис. 4), чередующихся в частицах, образующихся при $\epsilon \rightarrow \alpha$ превращении (см. рис. 3), свидетельствует о наличии в первом случае несоответствия межплоскостного расстояния $\Delta d/d \approx 0,94\%$, во втором — $\Delta d/d \approx 1,6\%$, а следовательно, о наличии высоких упругих напряжений на поверхностях сопряжения. Последнее может привести к снижению прочности метастабильных карбидов вдоль плоских дефектов их структуры в результате $\epsilon \rightarrow \alpha$ превращения. На рис. 2б представлен пример разрушения частицы α -карбида ниобия в тонкой фольге недеформированного образца (места разрушения указаны стрелками). Исследование на репликах показывает, что такое разрушение идет исключительно вдоль плоских дефектов структуры частиц метастабильной фазы (см. рис. 5в). Разрушение обнаруживается уже в недеформированном материале и чаще встречается после обработок, обеспечивающих протекание $\epsilon \rightarrow \alpha$ превращения.

На поздних стадиях старения, после отпуска закаленных образцов в течение $t > 10$ ч при 1000°C и $t \geq 2$ ч при $1200\text{—}1300^\circ\text{C}$ наблюдается растворение исходных метастабильных карбидов с образованием частиц $(\text{ZrNb})\text{C}$ высокой плотности вблизи растворяющихся пластин $\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$ (рис. 5а, б). Высокая плотность частиц стабильного карбида в этих областях связана не столько с повышенной концентрацией углерода в них [2] вследствие растворения метастабильной фазы, сколько с появлением вокруг последних областей с высокой плотно-

стью дислокаций в результате фазового наклепа (см. рис. 2б). Как показало электронно-микроскопическое исследование в тонких фольгах (см. рис. 5а), частицы $(\text{ZrNb})\text{C}$ вблизи пластин $\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$ образуются исключительно на дислокациях. Наряду с этим обнаруживается образование частиц $(\text{ZrNb})\text{C}$ путем превращений метастабильной фазы «на месте» (reaction in situ [1, 2]) с появлением цепочек мелкодисперсных выделений стабильной фазы в растворяющихся тонких пластинах метастабильного карбида (указаны стрелками на рис. 5а). Процессы растворения и превращения метастабильных карбидов в основном завершаются после отпуска при 1000°C в течение 100 ч при

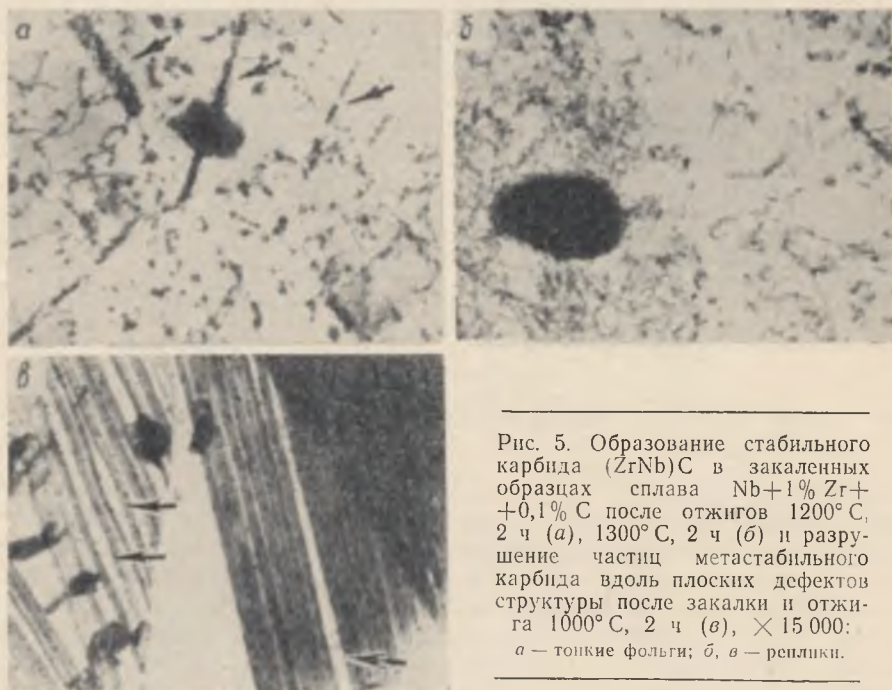


Рис. 5. Образование стабильного карбида $(\text{ZrNb})\text{C}$ в закаленных образцах сплава $\text{Nb}+1\% \text{Zr}+0,1\% \text{C}$ после отжига 1200°C , 2 ч (а), 1300°C , 2 ч (б) и разрушение частиц метастабильного карбида вдоль плоских дефектов структуры после закалки и отжига 1000°C , 2 ч (в), $\times 15\,000$: а — тонкие фольги; б, в — реплики.

$1200\text{—}1300^\circ\text{C}$ в течение (2—5) ч. Полное завершение процессов превращения метастабильных карбидов, по-видимому, требует весьма длительного отжига при $1200\text{—}1300^\circ\text{C}$, поскольку связано с диффузией атомов циркония на большие расстояния к частицам растворяющейся фазы $\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$. После указанных выше обработок вокруг сохранившихся пластин $\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$ обычно наблюдаются (см. рис. 5б) области с высокой плотностью мелкодисперсных выделений частиц $(\text{ZrNb})\text{C}$.

Таким образом, высоким значениям низкотемпературной пластичности соответствуют структурные состояния, отвечающие растворению метастабильных карбидов и выделению стабильной фазы $(\text{ZrNb})\text{C}$. В закаленном состоянии пластичность сплава ($\alpha \approx 90^\circ$) оказывается выше, нежели после медленного охлаждения с выключенной печью ($\alpha \approx 30^\circ$), хотя уровень прочностных свойств ($H_\mu = 1200 \text{ МПа}$) в последнем случае существенно ниже, чем после закалки ($H_\mu = 1800 \text{ МПа}$). Снижение пластичности наблюдается также в результате отжига закаленных образцов при $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ (см. рис. 1, кривые 1, 2). При этом снижение пластичности в процессе старения при 800 и 1000°C ($t \leq 2$ ч) не сопровождается изменением прочностных свойств. Однако существен-

но изменяется тонкая структура метастабильной фазы, связанная с превращением искаженного ϵ -карбида в α -карбид Nb_2C . Распад твердого раствора с образованием мелкодисперсной фазы в процессе отжига при $1000^\circ C$ в течение пяти и более часов приводит к незначительному снижению пластичности, а растворение метастабильной фазы и ее превращение с образованием частиц $(ZrNb)C$ — к резкому увеличению пластичности. Результаты данной работы дают основание предполагать, что наблюдаемая в карбидоупрочненных сплавах на основе Nb зависимость пластичности от условий их термообработки определяется наличием грубодисперсных выделений метастабильных карбидов ниобия и изменением тонкой структуры этих карбидов в процессе превращения $\epsilon-Nb_3C_2 \rightarrow \alpha-Nb_2C$. Снижение пластичности рассматриваемых сплавов может быть связано с разрушением метастабильных карбидов вдоль плоских дефектов их структуры.

СФТИ
имени В. Д. Кузнецова

Поступила в редакцию
4 июня 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остерман Ф., Болленрат Ф. Новые тугоплавкие металлические материалы. М.: Мир, 1971, с. 130—155.
2. Ostermann F. Controlling carbide dispersions in niobium base alloys — J. Less-Common Metals, 1971, 25, p. 243—256.
3. Савицкий Е. М., Иванова К. Н., Ревякин А. В. и др. Влияние сверхбыстрой закалки и старения на структуру и некоторые свойства сплавов ниобий—вольфрам—цирконий (гафний) — углерод. — ФММ, 1974, 38, вып. 1, с. 117—125.
4. Mendiratta M. G., Lutjering G., Weisman S. Strength Increase in Ti 35 Wt Pct Nb Though Step-Aging. — Met. Trans., 1971, 2, № 9, p. 2599—2605.
5. Viswanadham R. K., Wert C. A. Precipitation from Supersaturated Nb—C Solid Solutions. — Met. Trans., 1974, 5, p. 123—126.
6. Chang H. I., Viswanadham R. K., Wert C. A. Age-Hardening in V—Cand Nb—C Systems. — Met. Trans., 1974, 5, p. 1907—1917.
7. Kwic Guide to the (Inorganic Pattern of the) Powder Diffraction File, 1969 ASTM Publication, PD1S-19k, Published by the American Society for testing and Materials, Printed in York, Pennsylvania, 1969.

УДК 669.15'26'28'292—194 : 539.376

ОЦЕНКА ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛА ПОСЛЕ НАЧАЛА ПОРООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

И. И. Минц, А. П. Смирнова, М. М. Штейнберг

Исследовано влияние условий длительного высокотемпературного нагружения на остаточный ресурс долговечности стали 15Х1М1Ф после начала образования пор размером 1—3 мкм и установлена связь между ускорением ползучести на третьей стадии и развитием повреждаемости.

Установление зависимости между развитием процессов деформации и разрушения в условиях ползучести является одной из основных проблем жаропрочности. Несмотря на достаточное количество работ, выполненных в этом направлении, сведения о развитии разрушения при ползучести промышленных жаропрочных материалов весьма ограничены. Ранее получено [1, 2], что в теплостойких Сг—Мо—V сталях разрушение при ползучести развивается путем зарождения микронесплошностей (пор) размером 0,05—0,2 мкм и их роста до 1—3 мкм с последующим образованием по границам зерен цепочек пор и трещин.

Весьма важно исследовать кинетику развития разрушения на различных стадиях повреждаемости. Такие данные необходимы при решении задач прогнозирования остаточного ресурса материала различно нагруженных элементов энергетического оборудования, в частности, труб паропроводов после длительной эксплуатации.

Целью настоящей работы является определение остаточного ресурса стали 15Х1М1Ф после появления единичных пор размером 1—3 мкм.

Первичные кривые ползучести при температурах 560—630°С и напряжениях $(6—18) \cdot 10^7$ Па образцов в феррито-бейнитном структурном состоянии обработаны в координатах $\delta - \frac{t}{t_p}$ (где δ — накопленная к моменту t деформация ползучести; t_p — долговечность; $\frac{t}{t_p}$ — использованная доля долговечности).

Результаты обработки приведены на рис. 1, из которого видно, что при всех исследованных условиях испытания зависимость деформации от использованной доли долговечности описывается кривыми с перегибами, соответствующими третьей стадии ползучести. Область перегибов выявляется примерно при $80 \pm 10\%$ долговечности. Указанная зависимость имеет место также при испытаниях образцов из сталей 12Х1МФ и 15Х1М1Ф в различных структурных состояниях: феррито-карбидном, бейнитном и бейнито-мартенситном. Аналогичные данные получены для 12%-ных хромистых сталей ЭИ756 и ЭП752 [3]. Приведенные результаты позволяют предполагать, что отмеченная закономерность присуща широкому кругу жаропрочных материалов.

Предпринята попытка выяснить наличие связи между развитием процесса повреждаемости и ускорением ползучести. Изучение процессов порообразования при различных деформациях ползучести свидетельствуют о том, что при испытаниях, обеспечивающих развитую ста-

дию установившейся ползучести, значения равномерного относительного сужения, при котором наблюдаются первые поры размером 1—3 мкм (деформация начала порообразования — $\Psi_{п.п}$), соответствующих примерно значениям относительного удлинения, при которых происходят перегибы кривых ползучести в относительных координатах.

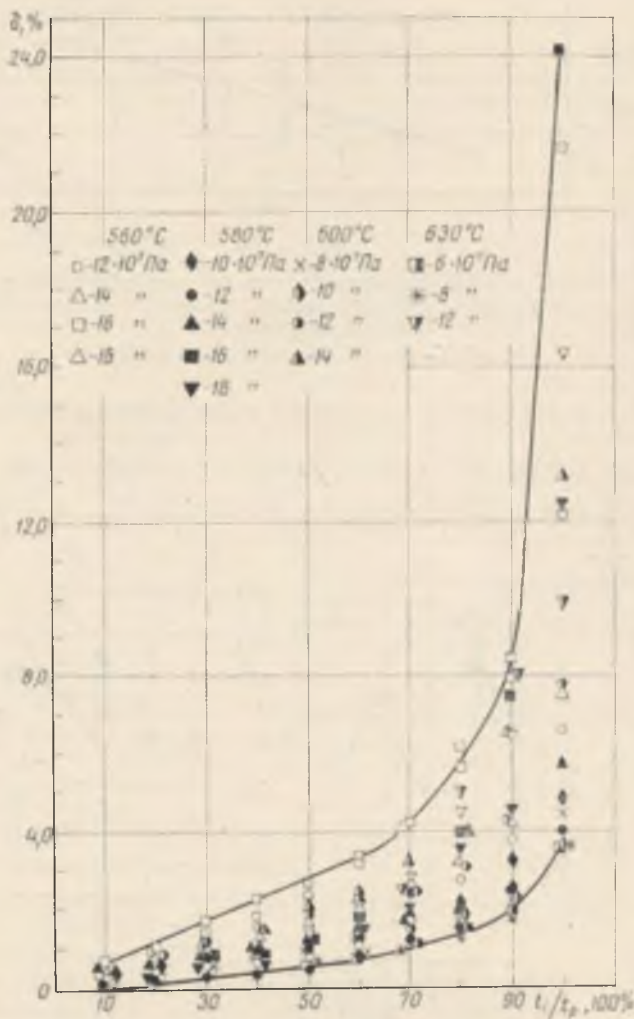


Рис. 1. Зависимость деформации ползучести от использованной доли долговечности.

Полученные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью между деформациями начала порообразования и перегиба (рис. 2), которая подтверждается по критерию Фишера [4] для уровня значимости $\sim 0,04$. Следовательно, можно считать достаточно обоснованным предположение о наличии связи между процессами начальных стадий разрушения материала и увеличением скорости ползучести.

Данные, приведенные на рис. 1, позволяют предполагать, что остаточный ресурс материала после появления первых пор размером 1—3 мкм примерно составляет 10—30% от его долговечности при заданных условиях нагружения. Практика эксплуатации паропроводов из Сг—Мо и Сг—Мо—V сталей показала, что они надежно работают

в течение 200 тыс. ч и более, то есть 10% их долговечности составляют несколько лет. Указанные обстоятельства свидетельствуют о необходимости более точной оценки остаточного ресурса после начала поро-

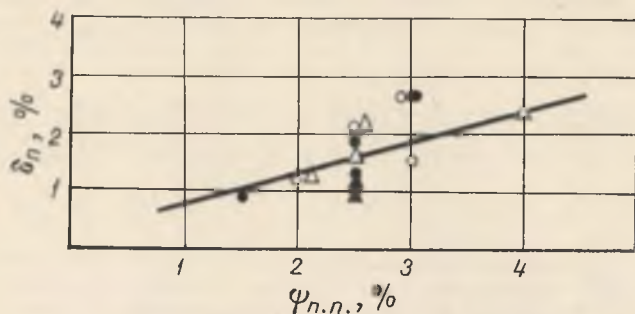


Рис. 2. Связь деформации начала порообразования с деформацией перегиба кривой ползучести в относительных координатах:

○ — 560° С, ● — 580° С, △ — 600° С, ▲ — 630° С.

образования в зависимости от условий длительного высокотемпературного нагружения.

На рис. 3а приведена силовая зависимость остаточной долговечности после начала порообразования в отн. ед.: $t_{ост} = \frac{t_p - t_{п.п.}}{t_p} \cdot 100\%$,

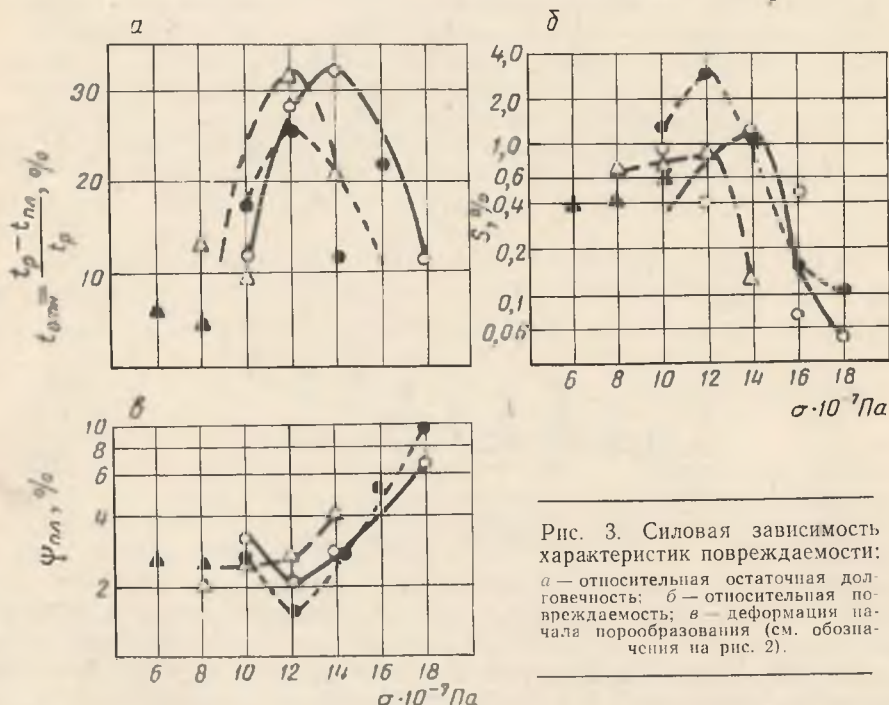


Рис. 3. Силовая зависимость характеристик повреждаемости: а — относительная остаточная долговечность; б — относительная повреждаемость; в — деформация начала порообразования (см. обозначения на рис. 2).

где t_p — долговечность; $t_{п.п.}$ — время появления первых пор. Видно, что при температурах 560–600°С относительный остаточный ресурс материала сначала увеличивается с ростом напряжений, а затем заметно уменьшается. Экстремальная зависимость относительной остаточной долговечности от напряжения удовлетворительно согласуется с ранее

полученными силовыми зависимостями деформационных и относительных характеристик повреждаемости [5]. Для большинства исследованных случаев максимум относительной остаточной долговечности после начала порообразования соответствует максимум относительной повреждаемости S , оцененной отношением площади повреждений к рассмотренной площади шлифа ($\sim 15 \text{ мм}^2$) у места разрушения (рис. 3б), и минимум деформации, приводящей к образованию первых пор (рис. 3в).

Четкого влияния температуры на относительную остаточную долговечность не обнаружено, однако, полученные данные свидетельствуют о тенденции к ее снижению с повышением температуры.

Полученные результаты обобщены в температурно-временной параметрической зависимости Ларсона—Миллера $P_{\text{Л-М}} = T(c + \lg t_p)$ с использованием значения постоянной $C=20$ (рис. 4). Сопоставление параметрических зависимостей напряжений, соответствующих началу порообразования (критической прочности), с разрушающими напряжениями (длительной прочности, определенной с учетом длительной пластичности материала [6]) свидетельствует о том, что с уменьшением уровня приложенного напряжения относительное время жизни материала с порами уменьшается (рис. 4а), хотя абсолютное время увеличивается.

Длительная пластичность Ψ и деформация начала порообразования $\Psi_{\text{п.п}}$ с увеличением параметра Ларсона—Миллера сначала уменьшаются, а затем практически не изменяются (рис. 4б). При этом относительный запас пластичности после начала порообразования $\Psi_{\text{отп}} = \frac{\Psi - \Psi_{\text{п.п}}}{\Psi}$ составляет примерно 80—90% и не зависит от $P_{\text{Л-М}}$.

Параметрическая зависимость относительной повреждаемости S (рис. 4в) обратна деформационной. Слабая зависимость деформационных и относительных характеристик повреждаемости от параметра Ларсона—Миллера наблюдается только при испытаниях, обеспечивающих развитую стадию установившейся ползучести.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при длительном высокотемпературном нагружении в условиях ползучести долговечность до и после начала порообразования в интервале темпе-

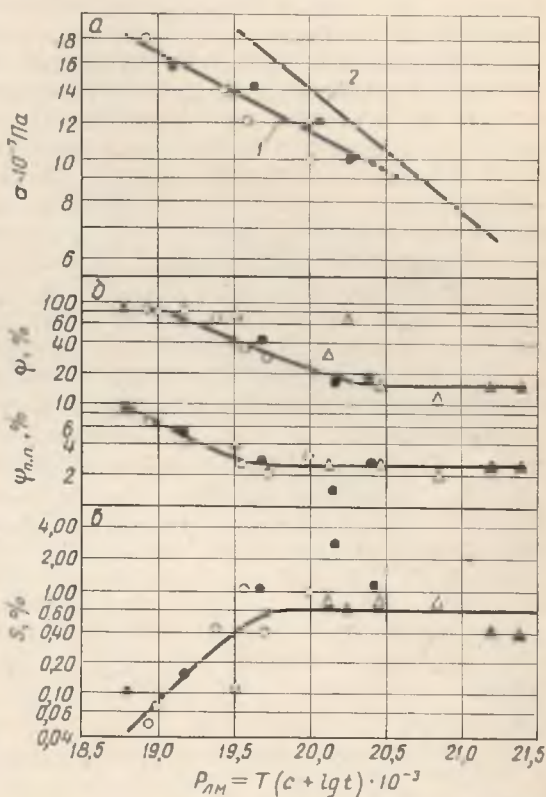


Рис. 4. Параметрическая зависимость характеристик повреждаемости:

а — критическая (1) и длительная (2) прочность; б — деформация начала порообразования; в — относительная повреждаемость (см. обозначения на рис. 2)

ратур 560—630°С и напряжениях от 8 до $18 \cdot 10^7$ Па определяется главным образом уровнем напряжений. При испытаниях, обеспечивающих развитую стадию установившейся ползучести ($P_{л-м} > 19,5$), когда деформация происходит преимущественно в приграничных объемах, увеличение действующих напряжений уменьшает относительную долговечность до и увеличивает после начала порообразования. Последнее вызвано, по-видимому, упрочняющим влиянием наклепа. Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение относительной остаточной долговечности после начала порообразования с ростом напряжений происходит практически при одной и той же степени повреждаемости у места разрушения и одним и тем же относительном запасе пластичности после начала порообразования (см. рис. 4).

Повышение температуры испытания приводит к некоторому увеличению относительной долговечности до начала порообразования, вероятно, вследствие уменьшения плотности подвижных дислокаций, перераспределяющихся в субграницы. При этом относительный остаточный ресурс после начала порообразования уменьшается, по всей видимости, за счет интенсификации диффузионного роста пор.

Полученные данные свидетельствуют, что при испытаниях, обеспечивающих развитую стадию установившейся ползучести, скорость развития повреждаемости путем образования пор размером 1—3 мкм растет с уменьшением напряжения и повышением температуры.

При ускоренной ползучести¹, когда развитие деформации происходит не только в приграничных объемах, но и в теле зерна, увеличение напряжения от 12—14 до $18 \cdot 10^7$ Па увеличивает относительную долговечность до и уменьшает после начала порообразования.

Таким образом, относительная остаточная долговечность после начала развития повреждаемости на стадии образования пор размером 1—3 мкм составляет 10—30% от времени до разрушения и в интервале температур 560—630°С определяется в основном уровнем приложенного напряжения.

Всесоюзный научно-исследовательский
теплотехнический институт
имени Ф. Э. Дзержинского
Уральский филиал

Поступила в редакцию
20 июня 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минц И. И., Березина Т. Г., Ходыкина Л. Е. Исследование тонкой структуры п процесса образования пор в стали 12Х1МФ при ползучести. — ФММ, 1974, 37, вып. 4, с. 823—831.
2. Минц И. И., Березина Т. Г., Ходыкина Л. Е. Исследование механизма ползучести и повреждаемости в низколегированных теплоустойчивых сталях при длительном высокотемпературном нагружении. — В кн.: Жаропрочность и жаростойкость металлических материалов. М.: Наука, 1976, с. 145—149.
3. Куманин В. И., Школьников Б. Э. Прогноз долговечности 12%-ных хромистых сталей. — В кн.: Влияние структуры на развитие повреждаемости в жаропрочных сталях. М.: НИИИнформтяжмаш, 1976, с. 18—21.
4. Степнов М. Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. М.: Машиностроение, 1972, 232 с.
5. Минц И. И., Штейнберг М. М., Смирнова А. П., Шульгина Н. Г. Исследование характеристик порообразования при ползучести Сг—Мо—V сталей. — ФММ, 1980, 50, вып. 4, с. 832—838.
6. Нахалов В. А., Шрон Р. З., Минц И. И., Смирнова А. П. Определение длительной прочности пластичных металлов. — Заводская лаборатория, 1979, № 8, с. 754—755.

¹ Под ускоренной ползучестью понимается отсутствие на кривой ползучести развитой установившейся стадии.

УДК 669.295'71+669.295'787 : 669—172 : 539.379.4

МОРФОЛОГИЯ И ХАРАКТЕР РАЗВИТИЯ ПОЛОС СКОЛЬЖЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ ТИТАНА

В. Н. Ковалева, В. А. Москаленко, В. И. Старцев

Исследованы параметры винтовых полос скольжения (ширина, относительный сдвиг, картина распределения и пр.) и характер их развития в монокристаллах двойных сплавов титана с 0,1 и 0,6 ат.% О и с 5,3 ат.% Al, деформированных сжатием при температурах 4,2—423 К. В сплавах титан—кислород наблюдаются две области с существенно различной морфологией и кинетикой образования полос скольжения, обусловленных относительно различной подвижностью винтовых и краевых компонент дислокационной петли. В пластической деформации сплава Ti—5,3 ат.% Al важную роль играет структура ядра винтовых дислокаций, которые одновременно могут быть расщеплены в плоскостях призмы и пирамиды. Извилистый характер полос скольжения в данном случае вызван переходами дислокаций между этими плоскостями при превращении их из сидячих в скользящие.

Всестороннее исследование поверхностных следов скольжения как элемента макроскопической пластической деформации имеет важное значение для построения физической теории этого процесса и, в частности, теории деформационного упрочнения. Полученные в последнее время экспериментальные результаты свидетельствуют о тесной связи между стадийностью кривых упрочнения и характерной картиной эволюции полос скольжения для кристаллов с различной кристаллической решеткой [1, 2]. Кроме того, без широкого изучения поверхностных следов скольжения невозможно выяснить физическую природу усталости и статического разрушения [3]. С другой стороны, показано, что на выбор систем скольжения большое влияние оказывает различие в подвижности винтовых и краевых дислокаций.

В титане в области термически активированной пластической деформации обнаруживается два контролирующих дислокационных механизма [5]. Кроме того, предполагается [6], что при низких температурах пластическая деформация титана и его α -сплавов контролируется подвижностью винтовых дислокаций. Поэтому представляло интерес исследование различных параметров полос скольжения (ширины, относительного сдвига, картины распределения и др.) и характера их развития в монокристаллах двойных сплавов титана на основе α -твердых растворов как внедрения (титан—кислород), так и замещения (титан—алюминий). Легирование указанными элементами и относительно широкий интервал исследованных температур (4,2—423 К) позволяли изменить контролирующий дислокационный механизм, а также относительную подвижность винтовых и краевых дислокаций.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах по сжатию со скоростью $7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ в интервале температур 4,2—423 К исследованы монокристаллы двойных сплавов титана с 0,1 и 0,6 ат.% О и с 5,3 ат.% Al, имеющие гексагональную плотноупакованную решетку. Образцы размером $2,5 \times 2,5 \times 7,0$ мм вырезали в нужном кристаллографическом направлении электронным способом из монокристаллической пластины, полученной ступенчатым отжигом при 1473 К (в течение 5—10 ч), а затем при 1113 К (в течение 100—150 ч). Ориентированный для единичного призматического скольжения по плоскости типа {1010} обра-

зец имел своими боковыми гранями базисную плоскость (0001) и плоскость, составляющую угол приблизительно 8° с {1120}. Выбор такой ориентации позволял изучать чисто винтовые полосы скольжения, наблюдая за их развитием на грани {1120} в направлении $\langle 0001 \rangle$, перпендикулярном вектору Бюргерса. Геометрические параметры полос скольжения определяли, используя оптический микроскопы МИМ-7 и МИИ-4. Точность измерения ширины полосы скольжения составляла 0,15 мкм, а высоты ее ступеньки на поверхности — 0,027 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы титан — кислород. Характерные кривые «напряжение — деформация», полученные для монокристаллов Ti—0,1 ат. % О в области температур 4,2—423 К, приведены на рис. 1. При низких температурах они обнаруживают четко выраженную стадийность и имеют параболический характер при температурах выше 300 К. С увеличением концентрации кислорода до 0,6 ат. % протяженность I стадии (особенно при 77 К) растет; при этом несколько повышается также температура перехода к параболической кривой.

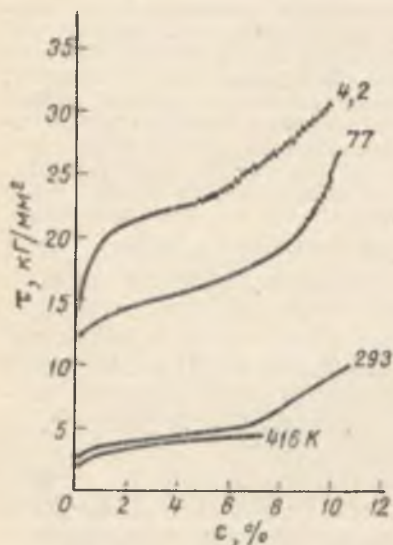


Рис. 1. Кривые упрочнения, полученные при сжатии монокристаллов сплава Ti—0,1 ат. % О в области температур 4,2—416 К.

Наблюдение за поверхностными следами деформации показывает, что по морфологии и характеру развития полос скольжения в монокристаллах сплавов титан—кислород низкотемпературная область существенно отличается от промежуточных температур. Вид полос скольжения, формирующихся в монокристаллах Ti—0,1 ат. % О при деформации в интервале температур 4,2—423 К, приведен на рис. 2.

При температурах ниже 250 К следы скольжения вначале прямые и тонкие, с заметной клиновидностью, и возникают, как правило, у поверхности, параллельной вектору Бюргерса, постепенно распространяясь с деформацией через все сечение образца (рис. 2а—в). При 4,2 К полосы скольжения наиболее четкие, со строгой кристаллографичностью. Пластическое течение в области низких температур происходит как за счет образования новых полос скольжения, так и продолжающегося роста уже существующих. Одновременно с этим тонкие единичные следы скольжения группируются в более широкие пакеты. С ростом деформации полная картина полос скольжения представляется в виде нерегулярных пакетов шириной 3—10 мкм, между которыми относительно равномерно развиваются более тонкие, часто незавершенные линии скольжения. Относительный сдвиг γ_v как в единичных узких полосах (≈ 1 мкм), так и в широких (3—10 мкм) одинаков и не зависит от ширины полосы скольжения и степени деформации (см. таблицу), но растет с понижением температуры.

При температурах выше 250 К морфология и характер возникновения и развития полос скольжения существенно изменяются. Например, при комнатной температуре (рис. 2г, д) скольжение происходит в виде изолированных, нерегулярно расположенных по рабочей части образца относительно тонких, но четких линий практически одинаковой шири-

ны (≈ 1 мкм) и высоты. Важным здесь является тот факт, что в отличие от области низких температур в данном случае с увеличением степени деформации длина, высота и ширина (а следовательно, и относительный сдвиг) возникшей в определенный момент полосы скольжения

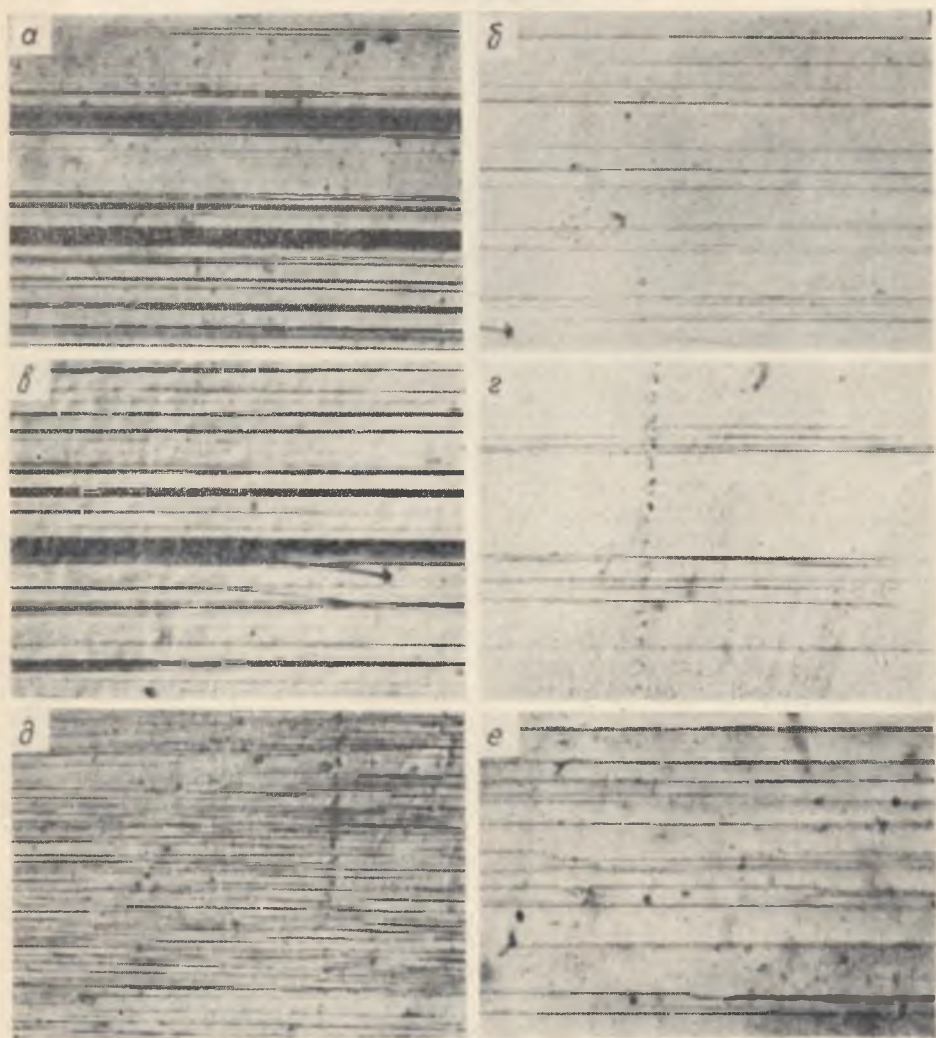


Рис. 2. Полосы скольжения на грани образца, близкой к $\{1120\}$, в сплаве Ti—0.1 ат.% O, $\times 200$:

а — $T=4.2$ К, $\epsilon=1.5\%$; б — $T=77$ К, $\epsilon=0.25\%$; в — $T=77$ К, $\epsilon=2.9\%$; г — $T=293$ К, $\epsilon=0.65\%$; е — $T=293$ К, $\epsilon=4.7\%$; е — $T=423$ К, $\epsilon=2.9\%$.

в дальнейшем не изменяются (см. таблицу) и эти тонкие полосы ($d \leq 1$ мкм) не объединяются в более широкие пакеты. Пластическая деформация происходит только за счет образования новых полос, которые в дальнейшем равномерно заполняют всю поверхность образца и при сдвиговой деформации 12% среднее расстояние между ними составляет примерно 1,5 мкм. Линейная плотность полос скольжения растет прямо пропорционально степени деформации (рис. 3). Это указывает на то, что вклад одной полосы скольжения в полную деформацию приблизительно постоянный, то есть в одной полосе скольжения

вызывается только ограниченное число дислокаций и затем дислокационный источник запирается. Средняя длина полос скольжения с ростом деформации заметно уменьшается.

Геометрические характеристики полос скольжения в монокристаллах сплавов Ti—O и Ti—Al

Температура, К	Ti—0,1 ат. % O			Температура, К	Ti—5,3 ат. % Al		
	Сдвиговая деформация, %	Ширина полосы скольжения, мкм	Отн. сдвиг в полосе		Сдвиговая деформация, %	Ширина полосы скольжения, мкм	Отн. сдвиг в полосе
4,2	0,6	1	0,27	25	0,3	1—5	0,35
	1,2	1—3	0,30		1,0	1	0,35
	3,2	1—5	0,30	77	2,3	2	0,25
	8,5	1—5	0,27		2,3	3—20	0,25
77	2,0	1—10	0,20	187	1,4	1	0,60
	3,6	1—8	0,20				
	8,7	1—8	0,20				
293	0,5	1	0,70	293	0,6	1—3	0,70
	2,3	1	0,70				
	4,9	1	0,80				
	10,0	1	0,75				
423	2,0	1	0,90	373	0,3	1	0,90

При дальнейшем повышении температуры (выше 350 К) морфология полос скольжения изменяется незначительно, однако появляется некоторая неоднородность в их распределении на поверхности и, главное, между ними начинают возникать перемычки, указывающие на возможность относительно протяженного поперечного скольжения.

Две области с различным характером скольжения в сплавах титан—кислород хорошо выявляются из данных таблицы, где приведены некоторые из измеренных в работе параметров полос скольжения, наблюдаемых в монокристаллах Ti—0,1 ат. % O. Видно, что в области низких температур полосы скольжения более широкие, чем при промежуточных температурах, а относительный сдвиг меньше. При этом в низкотемпературной области (4,2—250 К) относительный сдвиг в полосе скольжения γ_p

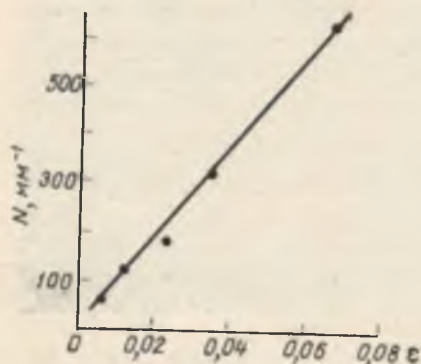


Рис. 3. Средняя плотность полос скольжения как функция деформации для монокристаллов сплава Ti—0,1 ат. % O.

уменьшается с повышением температуры, а при промежуточных температурах (300—500 К) растет.

Сравнение результатов, полученных на монокристаллах титана с 0,1 и 0,6 ат. % O, показывает, что увеличение концентрации примесных атомов внедрения (в данном случае кислорода) не изменяет количественные параметры полос скольжения, а лишь повышает температуру перехода от одного вида скольжения к другому. Кроме того, уве-

личение концентрации кислорода, как и понижение температуры, усиливает гетерогенность скольжения.

Сплав титан — 5,3 ат. % алюминия. Прежде всего следует отметить, что легирование титана алюминием (α -твердый раствор замещения) приводит к появлению заметной некристаллографичности в геометрии скольжения. При низких температурах, как и в сплавах титан — кислород, клиновидные полосы скольжения возникают у поверхности, параллельной вектору Бюргерса, и распространяются, заметно уширяя-

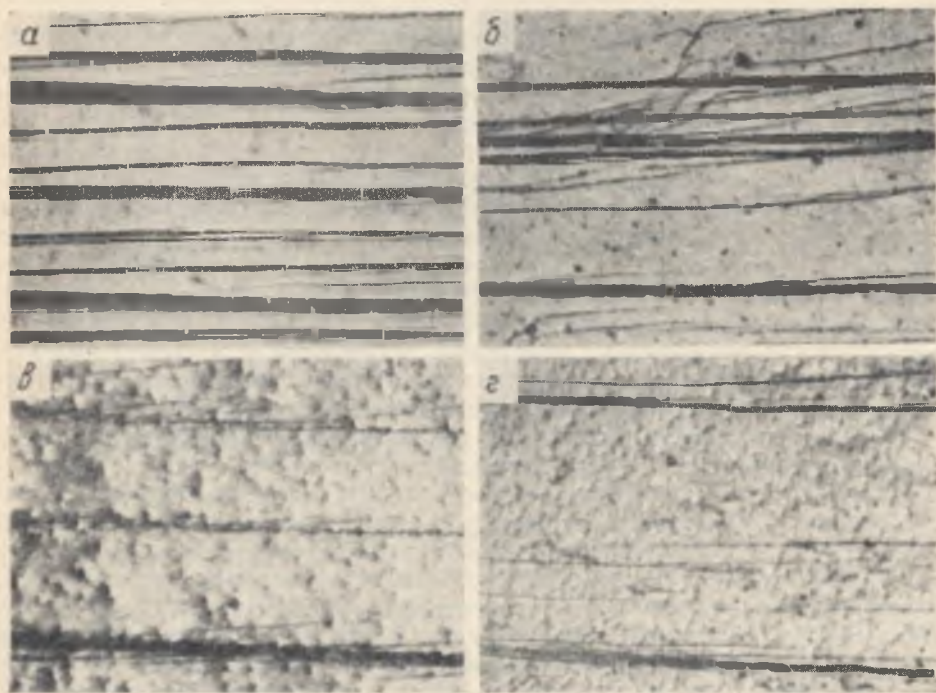


Рис. 4. Полосы скольжения в монокристаллах сплава Ti—5,3 ат. % Al, $\times 200$:
а — $T=77$ К, $\varepsilon=1,3\%$; б — $T=187$ К, $\varepsilon=0,7\%$; в — $T=293$ К, $\varepsilon=0,4\%$; г — $T=373$ К, $\varepsilon=0,6\%$.

ясь с ростом степени деформации, через все сечение образца. Пространство между этими относительно широкими (3—20 мкм) полосами заполняется более тонкими, являющимися ответвлениями от исходных (рис. 4а). За счет этого образуются перемычки между соседними полосами скольжения. Качественные наблюдения указывают на то, что в области 4,2—30 К развитие возникших у боковой грани (плоскость (0001)) клиновидных следов скольжения через все сечение образца затруднено и многие из них останавливаются, дойдя лишь до середины образца, распространяясь навстречу друг другу от противоположных граней. С повышением температуры скольжение в таком сплаве становится более грубым и неоднородным (рис. 4б—г). По своей морфологии оно напоминает зигзагообразное скольжение, наблюдаемое в монокристаллах молибдена [1], и иллюстрирует проявление либо протяженного поперечного скольжения, либо скольжения по вторичным системам. Проведенный в работе анализ вторичных следов скольжения показал, что они, вероятней всего, являются результатом скольжения в плоскости пирамиды типа $\{10\bar{1}1\}$.

Из количественных характеристик полос скольжения в сплаве Ti-5,3 ат.% Al, приведенных в таблице, видно, что относительный сдвиг в полосе при низких температурах не зависит от ее ширины и уменьшается с повышением температуры приблизительно до 120 К, а затем снова начинает расти. В общем случае полосы скольжения в этом сплаве гораздо шире (в частности, при 77 К), чем в сплавах титан — кислород, и распределены они более неоднородно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По морфологии и характеру развития полос скольжения в исследованных сплавах на основе титана интервал термически активированной пластической деформации можно разделить на две области. Температура перехода от одного вида скольжения к другому главным образом зависит от концентрации примесных атомов внедрения (и в меньшей мере от содержания атомов замещения) и повышается приблизительно от 250 до 350 К при увеличении концентрации кислорода от 0,1 до 0,6 ат.%. Сравнение значений этих температур с данными работы [5] позволяет считать, что они совпадают с температурой смены дислокационных механизмов, контролирующей скорость пластической деформации в титане и его α -сплавах. Таким образом, обнаруживается четкая связь между динамикой дислокаций и особенностью возникновения или типом дислокационного источника (приповерхностного, внутреннего) и характером развития полосы скольжения.

Экспериментальные результаты показывают, что при низких температурах клиновидная полоса скольжения, возникнув у грани, параллельной вектору Бюргерса (плоскость (0001), которая является краевой гранью), затем распространяется в направлении $\langle 0001 \rangle$, перпендикулярном вектору Бюргерса. Фронт полосы (вершина клина) параллелен вектору Бюргерса, то есть образован винтовыми дислокациями. Распространение клина в глубь кристалла означает, что полоса развивается путем движения винтовых дислокаций (рис. 5a) и скорость ее продвижения определяется их подвижностью. Такой характер развития скольжения согласуется с теоретическими представлениями [7], согласно которым в качестве модели полосы скольжения рассматриваются ряды длинных параллельных винтовых дислокаций одного знака, испускаемых поверхностными источниками и образующих группы вдоль плоскости скольжения. Преимущественное возникновение полосы у поверхности образца, параллельной вектору Бюргерса, означает, что места активности дислокационных источников в данном случае связаны с низкой подвижностью винтовых дислокаций и определяются возможностью дислокационной петли терять часть винтовой компоненты на поверхности, позволяя более подвижной краевой распространяться через кристалл. Вторая винтовая компонента, оказывающаяся практически прямолинейной, совершает дальнейшее движение под действием приложенного напряжения.

При электронномикроскопических исследованиях структуры деформированного титана технической чистоты большинство дислокаций были длинными, прямыми и близкими к винтовой ориентации [6, 8], что является следствием их меньшей подвижности. Показано [9], что такому плоскому скольжению действительно благоприятствует более высокое содержание примесных атомов внедрения и понижение температуры.

С повышением температуры различие в подвижности винтовых и краевых дислокаций уменьшается, распределение дислокаций стано-

вится более однородным, увеличивается число петель и диполей, а также их размеры [8, 9]. Формирование такой дислокационной структуры может быть следствием облегчения работы внутренних дислокационных источников. Настоящие наблюдения за эволюцией картины скольжения позволяют предположить, что зарождение и развитие линий скольжения при промежуточных температурах обусловлено дислокациями, генерируемыми этими источниками (рис. 5б).

Найденные в работе количественные параметры полос скольжения и, в частности, тот факт, что линейная плотность поверхностных следов скольжения пропорциональна деформации (см. рис. 3), означают, что вклад каждой полосы в полную деформацию приблизительно постоя-

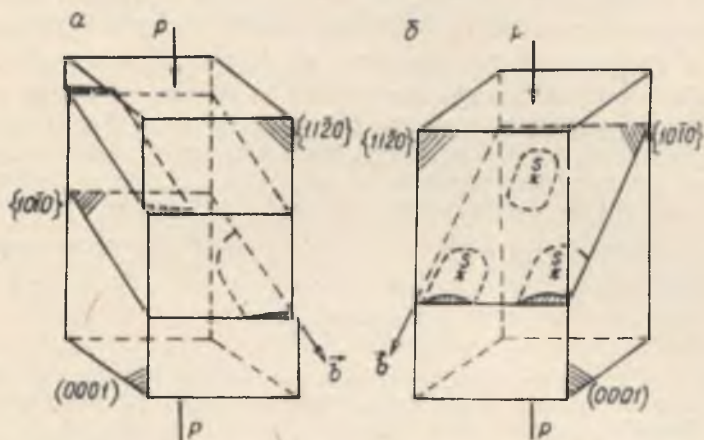


Рис. 5. Схема зарождения и развития полос скольжения при низких (а) и промежуточных (б) температурах.

ный. Другими словами, в одной полосе скольжения вызывается лишь ограниченное число дислокаций и затем дислокационный источник запирается. Таким образом, образование полос скольжения при промежуточных температурах может быть описано моделью (рис. 5б), в которой дислокационные петли, возникающие в окрестности преимущественно внутренних источников, под действием приложенного напряжения аппроксимируются двумя группами подвижных дислокаций противоположного знака.

Характерной особенностью скольжения в монокристаллах сплава Ti—5,3 ат. % Al является извилистость, некристаллографичность. Причем ветвящиеся полосы скольжения легко сливаются друг с другом. Все это указывает на относительную легкость поперечного скольжения, несмотря на достаточно низкие температуры. Механизмом расширения полосы в таком сплаве можно также считать двойное поперечное скольжение винтовых дислокаций у ее границы, так как относительный сдвиг γ_b в полосе в течение этого процесса не изменяется, и γ_b не зависит от ее ширины. Ранее [10] в сплаве Ti—Al наблюдалось поперечное скольжение между компланарными рядами винтовых дислокаций (которые в нашем случае рассматриваются как модель полосы скольжения) на плоскостях $(11\bar{0}0)$ и $(11\bar{0}1)$.

Настоящие результаты нельзя удовлетворительно объяснить с общепринятых позиций, так как легирование титана алюминием понижает энергию дефектов упаковки на плотноупакованных плоскостях, что должно было бы затруднять процесс поперечного скольжения; с другой стороны, характер скольжения в этом сплаве можно попытаться

понять, предположив, что винтовые дислокации расщеплены одновременно на плоскостях призмы и пирамиды и призматическое скольжение осуществляется за счет многократных термически активированных превращений из «сидячих» в «скользящие» [11].

В чистом титане такое расщепление дислокаций, по-видимому, очень незначительно (энергия дефектов упаковки ≈ 200 эрг/см²) и не оказывает влияния на морфологию скольжения. При добавлении алюминия энергия дефектов упаковки может понижаться таким образом, что станет несколько облегченным скольжение комбинированно расщепленных дислокаций в плоскости пирамиды. Поэтому при движении дислокаций вследствие затруднения термически активированной разблокировки произойдет их сильное торможение в первичных плоскостях и они станут совершать переходы между соответствующими плоскостями, а их путь будет состоять из участков плоскостей $\{10\bar{1}0\}$ и $\{10\bar{1}1\}$. Соотношение между энергиями дефектов упаковки в плоскостях этого типа, а также температура эксперимента будут определять степень торможения дислокаций и, следовательно, условия и масштабы поперечного скольжения, приводя к различной степени извилистости полос в сплаве титан — алюминий.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР

Поступила в редакцию
11 июня 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richter J. The Influence of Temperature on Slip Behaviour of Molybdenum Single Deformed in Tension in the Range from 293 to 573 K. — *Phys. stat. sol. (b)*, 1971, **46**, p. 203—215.
2. Vorbrugg W., Goetting H. Ch., Schwink Ch. Work-Hardening and Surface Investigations on Copper Single Crystals Oriented for Multiple Glide. — *Phys. stat. sol. (b)*, 1971, **46**, p. 257—264.
3. Бэкофен В. А. Образование усталостных трещин в полосах скольжения. — В кн.: Атомный механизм разрушения. М.: Металлургиздат, 1963, с. 438—454.
4. Vesely D. The Study of Deformation on thin Foils of Mo under the Electron Microscope. — *Phys. stat. sol.*, 1968, **29**, 2, p. 675—683.
5. Moskalenko V. A., Puptsova V. N. Dispersed Barrier Hardening and Thermally Activated Deformation in α -Titanium. — *Mater. Sci. a. Engin.*, 1974, **16**, p. 269—276.
6. Cass T. R. Slip Modes a Dislocation Substructures in Titanium and Ti—Al Single Crystals. Science Technology a. Application of Titanium. Eds. R. I. Jaiffi a. N. Promisel. Pergamon Press, 1970, p. 459—477.
7. Rosenfield A. R., Hahn G. T. Linear Arrays of Moving Dislocations Emitted by a Source, Dislocation Dynamics, 1968, p. 255—260.
8. Ковалева В. Н., Москаленко В. А., Смирнов А. Р. Связь между дислокационной структурой и деформационным упрочнением титана и титановых сплавов. Тезисы докладов 2-й Республиканской научно-технической конференции «Применение электронной микроскопии в материаловедении, биологии и медицине». Киев, 1979, с. 33.
9. Williams J. C., Sommer A. W., Tung P. P. The Influence of Oxygen Concentration on the Internal Stress and Dislocation Arrangement in α -Titanium. — *Met. Trans.*, 1972, **3**, 11, p. 2979—2984.
10. Rosenberg H. W., Nix W. D. Observation of Coplanar Dislocations in Cross Slip in Ti—15,5 at. pct. Al. — *Met. Trans.*, 1970, **1**, 10, p. 2962—2963.
11. Sob M., Kratochvil J., Kroupa F. Theory of alpha-Titanium by Interstitial Solutes. — *Czech. J. Phys.*, 1975, **B25**, № 8, p. 872—889.

УДК 669.4'76 : 537 : 312.62 : 539.374

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ДЕФОРМИРУЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ ПЕРЕХОДЕ В СПЛАВАХ СВИНЕЦ—ВИСМУТ

Д. А. Диденко, В. В. Пустовалов

Детально изучена концентрационная зависимость изменения деформирующего напряжения, возникающего при сверхпроводящем переходе в условиях деформации растяжением с постоянной скоростью на поликристаллах сплавов свинец—висмут. Проведено сравнение полученного немоного характера кривой концентрационной зависимости с имеющимися литературными данными. Наблюдаемые особенности поведения сплава с 1,5 ат. % Вi связываются с его особыми магнитными свойствами.

Концентрационная зависимость изменения деформирующего напряжения $\Delta\tau_{n-s}$ ($\Delta\sigma_{n-s}$) при сверхпроводящем переходе в пластичных при низких температурах сплавах оказалась весьма резкой и сложной [1—5]. Это является благоприятным обстоятельством для сравнения экспериментальных данных с теоретическими моделями, объясняющими данное явление. Поэтому большое число исследований выполнено в последнее время на сплавах.

Накопленные экспериментальные данные позволяют определить некоторые общие закономерности изменения $\Delta\tau_{n-s}$ ($\Delta\sigma_{n-s}$) в твердых растворах при легировании немагнитной примесью. В интервале малых концентраций (менее 1 ат. %), как правило, $\Delta\tau_{n-s}$ растет с ростом концентрации, при больших концентрациях наблюдается кривая с двумя максимумами. Последняя особенность была обнаружена в сплавах свинец—индий, а затем подтверждена на сплавах свинец—олово и свинец—висмут. Каждое более подробное исследование приводило к обнаружению новых деталей концентрационной зависимости. Таким путем были обнаружены максимумы на концентрационных кривых, которые оказались важными для сравнения теорий с экспериментальными данными. Существующие зависимости $\Delta\tau_{n-s}$ от концентрации во всем интервале до предела растворимости не удавалось объяснить ни одной из известных теорий [6, 7], поэтому в [2] было предположено, что в области малых концентраций, включая первый максимум, действует термофлуктуационный механизм [6], а в области больших концентраций — инерционные эффекты [7].

В появившейся недавно модели низкотемпературной пластичности [8] вся концентрационная зависимость $\Delta\tau_{n-s}$ может быть объяснена в рамках одного термоинерционного механизма. Это обстоятельство заставляет критически проанализировать имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные и стимулирует постановку новых экспериментов.

В настоящей работе проводилось детальное изучение концентрационной зависимости изменения напряжения $\Delta\sigma_{n-s}$, возникающего при сверхпроводящем переходе в условиях деформации растяжением с постоянной скоростью на сплавах свинец—висмут.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили поликристаллические образцы сплавов свинец — висмут в области концентраций, отвечающих твердому раствору замещения. Эти сплавы образуют твердый раствор замещения в достаточно широком интервале концентраций (до $\sim 19\%$). Кроме того, хорошо изучены их сверхпроводящие свойства, что удобно при анализе получаемых результатов.

Был выбран следующий набор концентраций висмута: 0,2; 0,55; 0,73; 1,08; 5,25; 10,1; 11,2; 15,5; 19,03 ат. % Вi. Для приготовления сплавов использовали свинец чистотой 99,9996% и висмут чистотой 99,999%. Сплавы приготавливали в стеклянных ампулах в условиях форвакуума. Полученные слитки прокатывали в полосы толщиной 1,5 мм, из которых штамповали плоские образцы в форме двухсторонних лопаток с размерами рабочей части 25×5 мм. Приготовленные образцы отжигали при 250°C в течение 8 ч, травили и подвергали химической полировке в растворе, состоящем из 2 ч. HF, 5 ч. HNO_3 , 6 ч. ледяной уксусной кислоты. Средние размеры зерен на деформируемой части составляли 0,2—0,5 мм.

Эксперимент состоял в регистрации кривой растяжения с многократным переводом образца из нормального состояния в сверхпроводящее и из сверхпроводящего в нормальное путем наложения магнитного поля напряженностью немного выше 4000 Э. Этого поля, по-видимому, достаточно для разрушения сверхпроводимости в однофазных сплавах (то есть включая 15,5 ат. %). В сплаве Pb—15,5 ат. % Вi $H_c(0\text{ K}) = 6000$ Э [9], что соответствует ~ 3900 Э для температуры опыта 4,2 К. В сплаве с 19 ат. % Вi, имеющем двухфазный состав ($\alpha + \epsilon$), критическое поле резко возрастает от 6000 Э для α -фазы к значениям более 10 000 Э для ϵ -фазы [9], в результате чего приложенное поле $H = 4212$ Э может быть недостаточно. Возможно, вследствие этого значения $\Delta\sigma_{n-s}$ оказались несколько заниженными.

Все эксперименты проводили в условиях растяжения с постоянной скоростью $7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при температуре 4,2 К. Небольшое увеличение T_c (от 7,19 К для чистого свинца до 7,8 К для Pb с 20 ат. % Вi) [10] не учитывали.

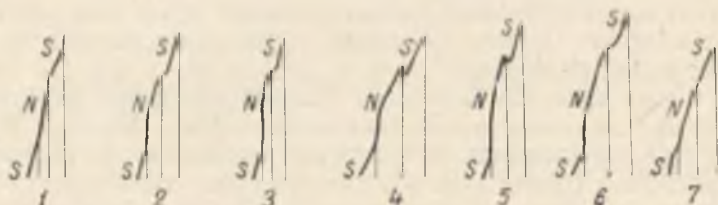


Рис. 1. Изменение деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе в процессе растяжения в сплавах свинец — висмут различной концентрации:

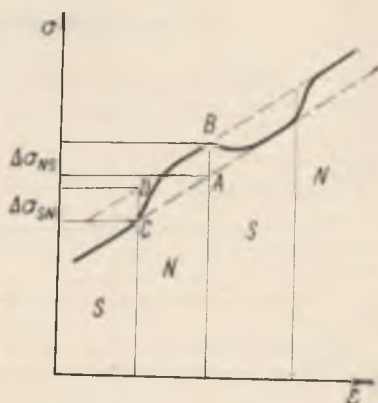
1 — 0,2; 0,55; 0,73; 1,08; 2 — 1,5; 3 — 5,25; 4 — 10,1; 5 — 11,2; 6 — 15,5; 7 — 19 ат. % Вi ($T = 4,2$ К, скорость деформирования $7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$).

На рис. 1 показаны типичные изменения деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе всех изученных сплавов. Для удобства сравнения их между собой приведены кривые при одинаковых деформациях $\sim 18\text{—}19\%$. Видно, что характер изменения σ при $n \rightarrow s$ переходе для сплавов с различным содержанием Вi различен. В тех сплавах (5,25; 10,1 и 11,2 ат. %), где эффект сверхпроводящего перехода наиболее значительный и составляет относительно 1,0—1,2%, проявляется площадка с нулевым упрочнением, то есть характер уменьшения σ подобен наблюдаемому в чистом свинце [11, 12]. Для всех других изучаемых сплавов, у которых $\Delta\sigma_{n-s}/\sigma$ составляет 0,1—0,5%, при $n \rightarrow s$ переходе меняется только наклон кривой упрочнения.

Для того чтобы можно было сравнить $\Delta\sigma_{n-s}$ между собой в сплавах разных концентраций, всегда $\Delta\sigma_{n-s}$ находилось одинаковым способом, как показано на рис. 2, то есть $\Delta\sigma_{n-s}$ отвечало участку АВ, а $\Delta\sigma_{n-s}$ — участку CD. Такой способ определения $\Delta\sigma$ будет корректен, если деформационное упрочнение в нормальном и сверхпроводящем состояниях происходит одинаковым образом. Коэффициенты упрочне-

ния измерялись на стационарных участках кривой упрочнения между сверхпроводящими переходами как $\theta_i = \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta\epsilon_i}$. В таблице приведены

Рис. 2. Схема определения параметра $\Delta\sigma_{n-s}$ при различной кинетике изменения деформирующего напряжения в случае сверхпроводящего перехода.



результаты таких измерений при разных степенях деформации для двух сплавов Pb—1 ат. % Bi, где скачок выражен не резко, и

Коэффициенты упрочнения $\theta_i = \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta\epsilon_i}$ на стационарных участках деформационной кривой

Pb+1,08 ат. % Bi				Pb+5,25 ат. % Bi			
s-состояние		n-состояние		s-состояние		n-состояние	
Деформация ϵ , %	θ_{is} МПа	Деформация ϵ , %	θ_{in} МПа	Деформация ϵ , %	θ_{is} МПа	Деформация ϵ , %	θ_{in} МПа
1,2	354	—	—	1,15	250	1,45	250
—	—	1,45	346	1,80	250	2,40	250
2,1	346	2,65	291	2,75	240	3,40	240
—	—	2,90	283	5,50	233	5,85	230
3,75	283	4,65	294	6,15	212	—	—
—	—	5,00	290	7,95	200	8,50	200
7,25	295	7,65	288	8,95	220	—	—
9,80	296	10,5	286	9,65	200	9,85	205
11,0	285	11,4	283	10,7	200	10,9	190
13,2	292	13,6	294	12,1	190	12,9	187
14,0	286	14,6	285	14,0	180	14,4	180
—	—	14,8	261	—	—	15,6	170
16,1	262	16,6	260	16,1	180	16,9	180
17,6	260	—	—	—	—	20,5	185
—	—	18,0	260	20,9	175	21,7	170
20,0	252	20,6	240	22,5	172	23,4	170
22,3	225	23,4	225	25,0	160	25,8	160
23,6	225	24,2	208	26,9	150	27,8	155
28,8	148	29,5	152	28,2	146	29,0	155
—	—	30,1	145	29,2	155	29,7	140
				30,2	140	31,6	140
				32,9	130	33,7	130
				34,1	125	35,0	125
				35,3	120	36,1	110
				36,6	100	38,1	100
				38,8	90	39,9	85
				40,5	80	41,4	80
				41,9	75	42,8	70
				43,6	60	44,4	55
				47,8	37	49,1	28

Pb—5 ат. % Вi, где скачок имеет четкую форму. Видно, что θ_{in} практически совпадает с θ_{is} . Следовательно, при выбранном способе измерений $\Delta\sigma_{n-s} \cong \Delta\sigma_{s-n}$ с точностью до изменений $\Delta\sigma_{n-s}$ с деформацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены зависимости $\Delta\sigma_{n-s}$ от ϵ для всех исследуемых сплавов. В сплаве с наименьшим содержанием висмута (0,2 ат. %

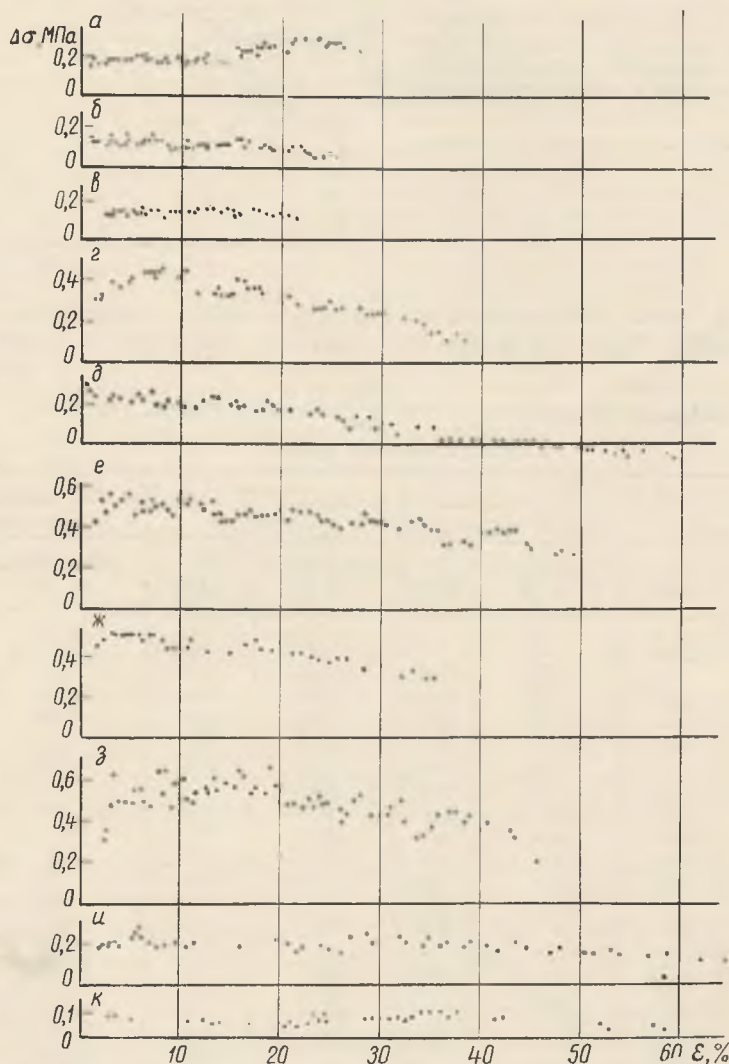


Рис. 3. Зависимость $\Delta\sigma_{n-s}$ от степени деформации для сплавов с различным содержанием Вi (в ат. %):

a — 0,2; $б$ — 0,5; $в$ — 0,73; $г$ — 1,08; $д$ — 1,5; $е$ — 5,25; $ж$ — 10,1; $з$ — 11,2; $и$ — 15,5; $к$ — 19.

Вi) происходит небольшое повышение $\Delta\sigma_{n-s}$ с ростом степени деформации. Такой характер $\Delta\sigma_{n-s}(\epsilon)$ свойствен большинству чистых металлов — сверхпроводников (свинец, индий, таллий [11, 12]). С дальнейшим ростом концентрации висмута характер $\Delta\sigma_{n-s}(\epsilon)$ меняется: сперва наблюдается независимость или слабое снижение $\Delta\sigma_{n-s}$ с ро-

стом деформации (0,55 и 0,73 ат. % Bi), при концентрациях в интервале 1,08—11,2 ат. % Bi это снижение существенно больше.

Для сплава с 1,5 ат. % Bi в интервале деформаций 35—50% $\Delta\sigma_{n-s} \cong 0$. С дальнейшим ростом ϵ $\Delta\sigma_{n-s} < 0$. Правда, величины $\Delta\sigma$ весьма малы ($< 0,1$ МПа). Обсуждение причин такого, ранее не замеченного явления будет проведено ниже. Изменение характера зависимости $\Delta\sigma_{n-s}(\epsilon)$ с ростом концентрации аналогично тому, что получено как в сплавах Pb—Bi [7, 13], так и в других свинцовых сплавах [4, 14]. При больших концентрациях, вблизи предела растворимости с обеих сторон, $\Delta\sigma_{n-s}$ практически не зависит от деформации. На основании

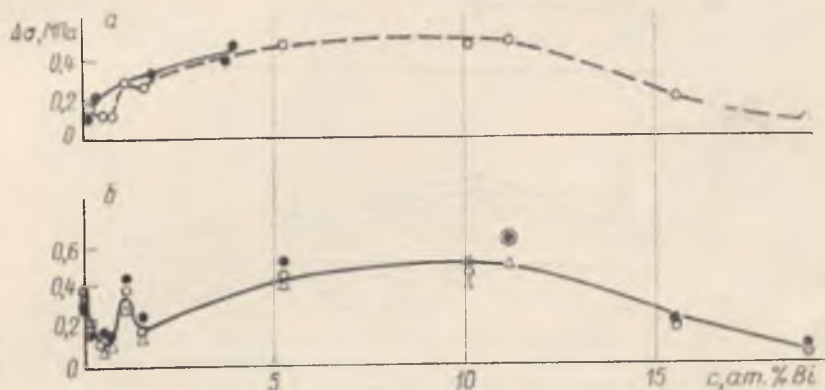


Рис. 4. Концентрационные зависимости $\Delta\sigma_{n-s}$:

a — значения, полученные при экстраполяции $\Delta\sigma_{n-s}(\epsilon)$ к нулю деформации: пунктирная кривая (○) — результаты паст. работы; сплошная (●) — результаты [14]; b — при различных степенях деформации: 7 (●), 16 (○), 20% (△). Значения $\Delta\sigma_{n-s}$ для чистого свинца взяты из работы [15].

полученных зависимостей $\Delta\sigma(\epsilon)$ были построены концентрационные зависимости $\Delta\sigma_{n-s}(c)$ для различных степеней деформации — 7, 16 и 20% (рис. 4). Если игнорировать небольшой разброс в значениях $\Delta\sigma_{n-s}$, можно утверждать, что характер зависимости $\Delta\sigma_{n-s}(c)$ при различных значительных степенях деформаций одинаков. На рис. 4а построена концентрационная зависимость для величин $\Delta\sigma_{n-s}$, полученных экстраполяцией кривых $\Delta\sigma_{n-s}(\epsilon)$ к нулю деформации. Качественно эта зависимость $\Delta\sigma_{n-s}(c)$ аналогична тому, что приведено на рис. 4б, но менее ярко выражена. Характерными являются следующие особенности концентрационной зависимости $\Delta\sigma_{n-s}$. В области малых концентраций (до 0,73 ат. % Bi) $\Delta\sigma_{n-s}$ снижается с ростом концентрации, достигая минимальных значений. Затем при 1,08 ат. % Bi имеет максимальные значения $\Delta\sigma_{n-s}$, после чего уже при 1,5 ат. % Bi $\Delta\sigma_{n-s}$ достигает второго минимума. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к более медленным изменениям $\Delta\sigma_{n-s}$, при этом вблизи 10 ат. % Bi обнаруживается размытый второй максимум. Для того чтобы исключить изменения деформирующего напряжения с ростом концентрации, строилась концентрационная зависимость предела текучести (рис. 5а) и нормированного скачка (рис. 5б). Видно, что характеристики концентрационной зависимости за счет нормировки не претерпели изменения.

Качественное сравнение приведенной концентрационной зависимости с имеющимися в литературе показывает следующее. Сложная зависимость $\Delta\sigma_{n-s}(c)$, наблюдаемая в поликристаллах при малых концентрациях, отличается от той, что найдена в монокристаллах на пре-

деле текучести и при малых степенях деформации [5, 14]. Это связано, по-видимому, с тем, что кривые $\Delta\tau_{n-s}(c)$ для малодеформированных монокристаллов и поликристаллов относятся к различным стадиям деформационной кривой. Подтверждением этому является качественно

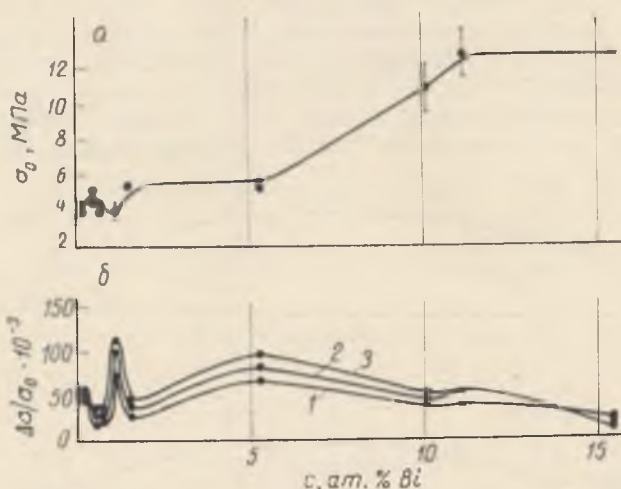


Рис. 5. Концентрационные зависимости предела текучести сплавов свинец — висмут (а) и нормированных на предел текучести значений $\Delta\sigma_{n-s}$ (б) при степенях деформации:

1 — 20; 2 — 16; 3 — 7%.

близкий характер $\Delta\sigma_{n-s}(c)$ к зависимости $\Delta\tau_{n-s}(c)$ [5] для больших деформаций.

Второе отличие полученных результатов на сплавах свинец — висмут от опубликованных ранее состоит в наличии минимума при концентрации 1,5 ат. % Bi. Как показано на рис. 3, в этом сплаве $\Delta\sigma_{n-s}$ обычно зависит от деформации.

Природу минимума в образцах с 1,5 ат. % Bi, по-видимому, следует искать в особых магнитных свойствах этого сплава [9] (рис. 6), остаточная магнитная индукция которого составляет $\sim 0,85$ от критического поля. В процессе деформирования с многократным приложением магнитного поля образец будет всегда находиться в смешанном состоянии. Следовательно, измеряемая величина $\Delta\sigma_{n-s}$ будет существенно занижена, а истинное значение $\Delta\sigma_{n-s}$ окажется выше, в результате этого может исчезнуть минимум.

Третье отличие изученной концентрационной зависимости на поликристаллах свинец — висмут от того, что получено в литературе (на поликристаллах свинец — индий [4]), состоит в отсутствии роста $\Delta\sigma_{n-s}$ в области очень малых концентраций. Характер концентрационной зависимости в обла-

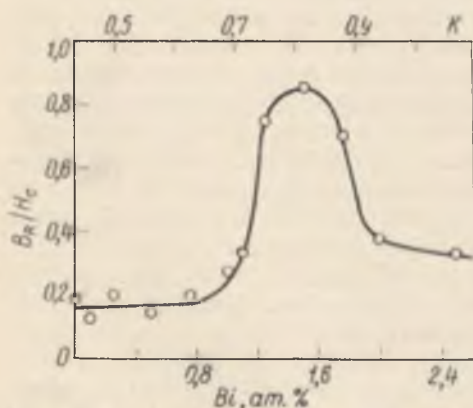


Рис. 6. Изменение остаточной магнитной индукции с изменением концентрации в сплаве свинец — висмут [9]; $H_c = 565$ Гс.

свинец — индий [4]), состоит в отсутствии роста $\Delta\sigma_{n-s}$ в области очень малых концентраций. Характер концентрационной зависимости в обла-

сти очень малых концентраций (10^{-3} — $10^{-2}\%$) в настоящее время в деталях не изучен, поэтому выяснение причин этого отличия требует подробных исследований.

С учетом особенностей магнитного поведения сплава с 1,5 ат. % Вi рассмотрим зависимость $\Delta\sigma_{n-s}$ от степени деформации. На рис. 7 показаны участки кривой σ — ϵ с многократным сверхпроводящим переходом. Видно, что до деформаций $\sim 40\%$, как и обычно, перевод образца в нормальное состояние приводит к росту деформирующего напряжения, а перевод в сверхпроводящее — к снижению. При деформациях вблизи 40% изменение практически отсутствует. При больших деформациях происходит инверсия эффекта изменения деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе. Эксперименты в процессе релаксации качественно подтвердили это наблюдение. Снижение $\Delta\sigma_{n-s}$

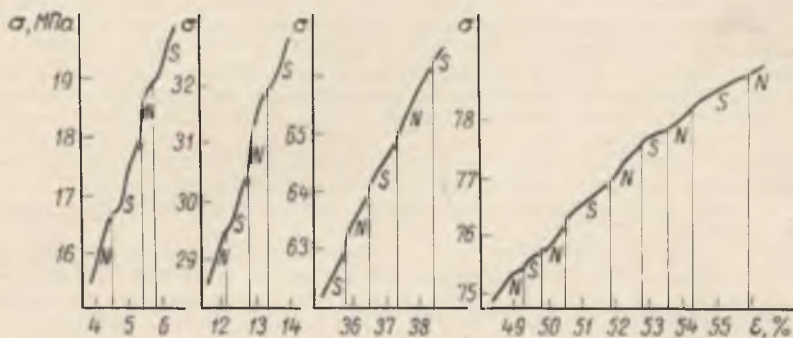


Рис. 7. Участки кривой σ — ϵ с многократным сверхпроводящим переходом. Сплав Pb—1,5 ат. % Вi. $T=4,2$ К. Скорость деформирования $7 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$.

с ростом деформации можно понять, если предположить, что в процессе деформирования увеличивается величина остаточной индукции. Это означает, что при выключенном поле образец будет находиться в смешанном состоянии, поэтому включение поля, разрушающего сверхпроводимость, будет приводить к пониженным значениям $\Delta\sigma_{n-s}$. На определенной стадии рост остаточной индукции будет настолько велик, что $\Delta\sigma_{n-s} \rightarrow 0$. С этой точки зрения можно попытаться объяснить и наличие небольшого «отрицательного» эффекта. В работе [16] на поликристаллах Pb—In показано, что в смешанном состоянии кривая нормированного скачка $\Delta\sigma_{s-m}$ в зависимости от приложенного поля имеет небольшой максимум вблизи H_c . Если величина остаточной индукции такова, что образец по полю находится вблизи максимума, то включение внешнего поля приведет к уменьшению $\Delta\sigma_{n-s}$, то есть к «отрицательному» эффекту. Специально проведенный эксперимент по определению величин остаточной индукции в процессе деформации подтвердил наличие захваченного потока и его рост с увеличением деформации в этом сплаве.

Ранее концентрационные зависимости $\Delta\sigma_{n-s}$ объяснялись эффективностью термофлуктуационного механизма изменения пластичности при сверхпроводящем переходе в области малых концентраций и инерционного механизма в области больших концентраций. В той же мере эти рассуждения приложимы и к результатам данной работы. Однако влияние остаточной индукции на величину $\Delta\sigma_{n-s}$ может исказить концентрационную зависимость, тогда существующее объяснение ока-

жется ошибочным. Поэтому каждое дальнейшее исследование $\Delta\sigma_{n-s}$ в сплавах должно сочетаться с магнитными измерениями.

В заключение авторы выражают благодарность В. И. Старцеву за постоянное внимание и обсуждение результатов и В. И. Доценко за плодотворную дискуссию и измерения остаточной индукции.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР

Поступила в редакцию
4 июля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kosterz G. Flow Stress of Niobium and Niobium-Molibdenum Alloys in the Superconducting and Normal States. — Scripta Met., 1970, 4, № 2, p. 95—100.
2. Пустовалов В. В., Фоменко В. С., Гофман Ю. И. Особенности влияния сверхпроводящего перехода в примесных и легированных кристаллах. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1973, 37, № 11, с. 2455—2457.
3. Барьяхтар В. Г., Гиндин И. А., Губин И. С. и др. Исследование концентрационной зависимости прироста деформации ползучести в системе Pb—In при сверхпроводящем переходе. — ФТТ, 1973, 15, № 10, с. 2947—2953.
4. Доценко В. И., Пустовалов В. В., Фоменко В. С., Щербина М. Е. Закономерности изменения деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе в сплавах свинец—индий. — ФНТ, 1976, 2, № 6, с. 775—780.
5. Старцев В. И., Абраимов В. В., Солдатов В. П. Исследование концентрационной зависимости эффекта разупрочнения в системах Pb—Sn и Pb—Bi при сверхпроводящем переходе. — ФНТ, 1977, 3, № 9, с. 1190—1202.
6. Нацик В. Д. Теория разупрочнения металлов при сверхпроводящем переходе. — ЖЭТФ, 1971, 61, № 6, с. 2540—2553.
7. Kosterz G. The Influence of the Superconducting Phase Transition on the Plastic Properties of Metals and Alloys. — Phys. stat. sol. (b), 1973, 58, № 1, p. 9—42.
8. Ландау А. И. Влияние инерционных свойств дислокаций на термоактивированную пластичность материалов при низких температурах. Харьков: Препринт ФТИНТ АН УССР, 1980, № 7, 40 с.
9. Malseed C., Rachinger V. A. Superconductivity in Pb—Bi System. — Scripta Met., 1969, 3, № 3, p. 139—142.
10. King H. W., Russel C. M., Hulbert J. A. Superconducting Transition Temperatures in ϵ -phase Pb—Bi Alloys. — Phys. Letters, 1966, 20, № 6, p. 600—601.
11. Фоменко В. С., Старцев В. И., Пустовалов В. В., Диденко Д. А. Об изменении деформирующего напряжения при сверхпроводящем переходе в свинце, индии и олове. — В кн.: Сб. трудов ФТИНТ АН УССР, вып. 5, 1969, с. 228—241.
12. Bobrov Y. S., Gutmanas E. Ju. Kinetics of Plastic Deformation at Superconducting Transition. — Phys. stat. sol. (b), 1972, 54, № 2, p. 413—424.
13. Kojima H., Moriya T., Suzuki T. The Effect of Superconducting Transition on Plastic Properties of Lead and Lead Alloys. — J. Phys. Soc. Japan, 1975, 38, № 4, p. 1032—1041.
14. Kosterz G. Plasticity of Lead Alloy Single Crystals in Superconducting and Normal States at 4,2 K. — Phil. Mag., 1973, 27, № 4, p. 633—649.
15. Фоменко В. С. Зависимость изменения силы электронного торможения дислокаций при сверхпроводящем переходе от напряжения, температуры и скорости деформации. — ЖЭТФ, 1972, 62, № 6, с. 2190—2198.
16. Лебедев В. П., Хоткевич В. И. Упрочнение сплавов системы Pb—In в смешанном состоянии. — ФНТ, 1979, 5, № 1, с. 89—96.

УДК 669.71 : 548.4 : 539.376

ПОЛЗУЧЕСТЬ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ ПРИ КРУЧЕНИИ

В. А. Лихачев, М. М. Мышляев, О. Н. Сеньков, С. П. Беляев

Исследовано механическое поведение и особенности развития структуры алюминия при ползучести в условиях сверхпластичности. Вместо трехстадийности обнаружена четырехстадийность кривых ползучести в этих условиях: после стадии ускоренной ползучести наблюдается вторая установившаяся стадия — стадия сверхпластического течения. Получено выражение для скорости ползучести как функции напряжения и температуры на этой стадии. Показано, что стадии ускоренной ползучести и сверхпластического течения обусловлены протеканием в металле структурных изменений, подобных процессу рекристаллизации «на месте».

В работах [1—3] обнаружена сверхпластичность алюминия при кручении. Она характерна как для монокристаллов, так и для поликристаллов и проявляется максимально вблизи 450°С независимо от исходных чистоты и дефектной структуры металла [4]. Однако до сих пор не ясны процессы, обуславливающие деформацию в таких условиях. Это связано с недостаточным количеством экспериментальных данных о закономерностях механического поведения металла и эволюции структуры при сверхпластической деформации.

Настоящая работа посвящена исследованию механического поведения и особенностей развития структуры алюминия при ползучести в условиях сверхпластичности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали алюминий чистоты 99,92% с содержанием примесей (вес.%): Si — $5 \cdot 10^{-2}$; Mg — $1 \cdot 10^{-2}$; Cu — $8 \cdot 10^{-3}$; Zn — $5 \cdot 10^{-3}$; Fe — $1 \cdot 10^{-3}$, остальных не более $6 \cdot 10^{-3}$. В серии контрольных опытов применяли также алюминий чистоты 99,5%. Из заготовок, которые представляли из себя прутки диаметром 20 мм, вытачивали образцы диаметром и длиной рабочей части соответственно 14 и 30 мм. Перед испытанием их отжигали в течение 3 ч при 500°С.

Деформацию осуществляли кручением в условиях ползучести при постоянном значении крутящего момента в интервале температур и напряжений, соответствующих сверхпластичному поведению алюминия. Напряжение и деформацию относили к поверхностному слою рабочей части образца путем пересчета крутящего момента и угла закручивания в приближении идеально-пластического тела. Методика испытания на кручение описана в [5].

Структура деформированных образцов изучалась металлографическим методом на приборе «Neophot-2» и с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-150. Методика приготовления образцов для структурных исследований описана в [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Механические испытания показали, что кривые ползучести алюминия в условиях сверхпластичности при кручении имеют качественно иной характер, чем при ползучести в обычных условиях. Вместо трех стадий для сверхпластичных образцов отчетливо выявляются четыре стадии ползучести. Типичные кривые ползучести алюминия, деформированного в области сверхпластичности при различных температурах и

напряжениях приведены на рис. 1. Начальные участки кривых ползучести представлены на рис. 1б в увеличенном масштабе. Видно, что на начальном этапе деформации ползучесть практически ничем не отличается от обычной. Сначала наблюдается неустановившаяся стадия I, вслед за ней идет стадия стационарной ползучести II и далее поступает стадия ускоренной ползучести III. Однако если обычно третья стадия связана с потерей устойчивости и завершается разрушением образца, то в данном случае разрушение не наступает, а вслед за разупрочнением начинается вторая установившаяся стадия ползучести — стадия сверхпластичного течения IV, которая характеризуется большей скоростью деформации, нежели на первой стационарной стадии. Основную часть времени испытания занимала вторая установившаяся стадия пол-

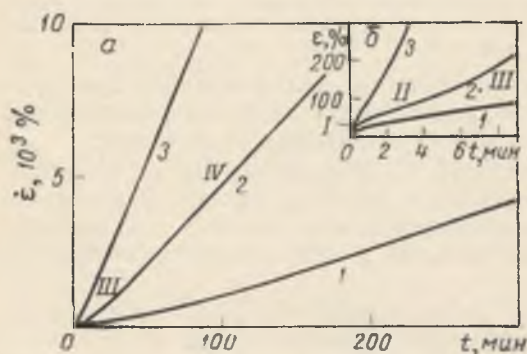


Рис. 1. Типичные кривые ползучести алюминия 99,92% при $\sigma=0,25$ кгс/мм² и температурах 420 (1), 450 (2), 480°С (3).

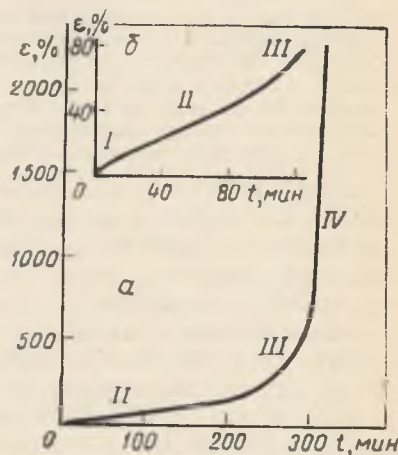


Рис. 2. Типичная кривая ползучести алюминия чистоты 99,5% при 450°С и $\sigma=0,4$ кгс/мм².

зучести, деформация которой составляла более 70% от предельной деформации. При значительных степенях деформации непосредственно перед разрушением вторая установившаяся стадия сменялась участком кажущегося упрочнения, обусловленного резким геометрическим утолщением образца в результате течения металла от головок к рабочей части (эта стадия на рис. 1 не обозначена). С уменьшением напряжения ползучести деформация на стадии сверхпластического течения и полная деформация уменьшаются. Значительное уменьшение напряжения приводит к исчезновению этой стадии и сверхпластических свойств вообще.

Для исследования влияния чистоты алюминия на характер кривых ползучести проведены контрольные испытания алюминия чистоты 99,5%, типичная кривая ползучести которого в области сверхпластичности представлена на рис. 2 (рис. 2б иллюстрирует начальный участок кривой рис. 2а). Видно, что как и для алюминия 99,92%, на кривой ползучести наблюдаются две установившиеся стадии, разделенные между собой стадией разупрочнения. Однако имеются и некоторые различия. Если для алюминия 99,92% основное время деформирования занимает вторая установившаяся стадия, а первая значительно короче, то для алюминия 99,5% ситуация обратная. Однако основную деформацию металл по-прежнему набирает на второй стационарной стадии. Кроме того, для алюминия 99,5% после первой стационарной стадии наблюда-

ется более глубокое разупрочнение, чем для алюминия 99,92%. Так, если у алюминия 99,92% скорости второй и первой стационарной ползучести различаются примерно в 2,2 раза, то у алюминия 99,5% скорость на второй установившейся стадии превышает скорость ползучести на первой стационарной стадии почти на 2 порядка. И, наконец, для алюминия 99,5% стадии упрочнения перед разрушением не наблюдается, так же как не наблюдается утолщения образца в ходе деформации.

Таким образом, для кривых ползучести алюминия, деформированного в области сверхпластичности, характерно наличие продолжительной по деформации второй установившейся стадии — стадии сверхпластичного течения. Именно она ответственна за сверхпластичное поведение алюминия.

Поскольку основной характеристикой сверхпластической деформации является вторая установившаяся стадия, для нахождения активационных параметров ползучести в условиях сверхпластичности изучалась зависимость скорости ползучести на этой стадии от напряжения и температуры как по данным обычного деформирования при неизменных температурах и напряжениях, так и дифференциальным методом с помощью ступенчатого изменения температуры и напряжения. Изучалась также зависимость скорости ползучести на первой стационарной стадии от напряжения и температуры. Результаты представлены на рис. 3. Пунктирные и сплошные линии отвечают соответственно первой и второй стационарным стадиям. Видно, что скорости ползучести на обеих стадиях следуют соотношению:

$$\dot{\epsilon}_{1,2} = A_{1,2} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp(-Q/kT), \quad (1)$$

где энергия активации $Q = (35 \pm 3)$ ккал/моль и $n = (4,4 \pm 0,2)$ одинаковы для двух стационарных стадий, параметр A для первой стационарной стадии равен $A_1 = 1 \cdot 10^{26}$ сек $^{-1}$, а для второй $A_2 = 2,2 A_1$. В (1) $G = 2,9 \cdot 10^3$ кгс/мм 2 — модуль сдвига, k — постоянная Больцмана; T — температура; σ — приложенное внешнее напряжение; $\dot{\epsilon}_{1,2}$ — скорости ползучести на первой и второй стационарных стадиях соответственно.

2. Микроструктурные исследования показали следующее.

Исходному состоянию отвечала крупнозернистая структура со средним размером зерна 200 мкм. Дислокационная структура внутри зерен встречалась, в основном, в виде редких сплетений дислокаций (рис. 4а). Окончанию нагружения и началу ползучести отвечала ячеистая струк-

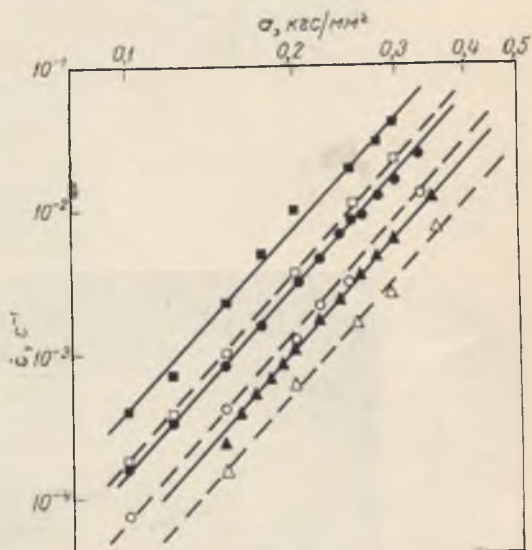


Рис. 3. Кривые зависимости скорости ползучести от напряжения на первой стационарной стадии (пунктирные линии) и на стадии сверхпластичного течения (сплошные линии) при температурах 420 (Δ , $\blacktriangle$), 450 ($\circ$, $\bullet$) и 480°С ($\square$, $\blacksquare$).

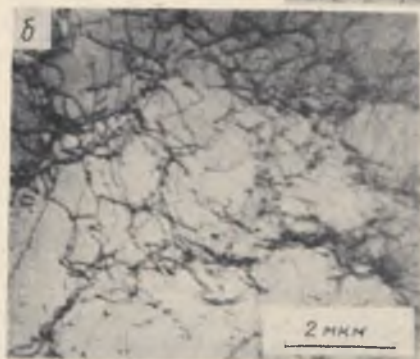
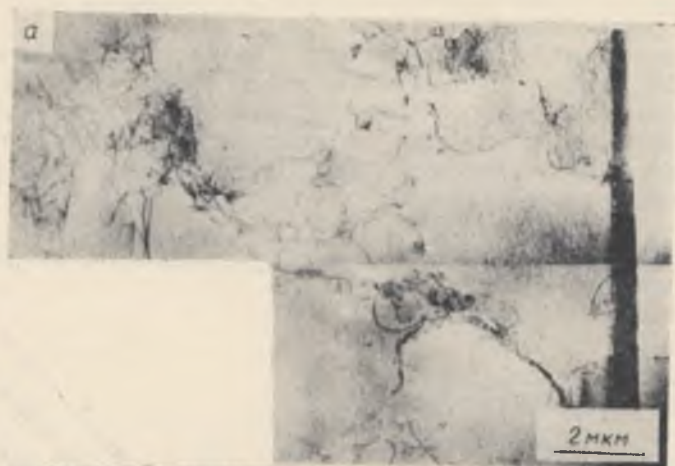


Рис. 4. Изменение дефектной структуры алюминия в ходе ползучести при 450°C :

a — исходное состояние; *б* — конец нагружения, начало неустановившейся стадии, $\varepsilon = 10\%$, $\sigma = 0,25 \text{ кгс/мм}^2$; *в* — конец первой стационарной стадии, $\varepsilon = 150\%$, $\sigma = 0,25 \text{ кгс/мм}^2$.

тура с внутренними сложными объемными сетками дислокаций — границами ячеек (рис. 4б) и сравнительно большой плотностью дислокаций в объеме.

Для первой стационарной стадии ползучести была характерна явно выраженная ячеистая структура. Границы ячеек становятся более плотными. Наряду с относительно «рыхлыми» объемными границами, ограничивающими почти совершенные ячейки размером ~ 4 мкм, формируются протяженные, с большей плотностью дислокаций и более тонкие границы, которые разделяют объемы, состоящие из нескольких десятков ячеек (рис. 4в). Наблюдаются и разорванные границы ячеек.

Характерной структурной особенностью стадии разупрочнения является возникновение субзеренной структуры, отчетливо выявляющейся металлографически (рис. 5а). Возникающие на этой стадии субзерна характеризуются относительно большими размерами (около 70 мкм) и разориентированы на углы $5-7^\circ$. Границы зерен вблизи стыков с субзеренными границами сильно изогнуты. Это свидетельствует о том, что поверхностные энергии границ зерен и субзерен сравнимы. На этой стадии наблюдается большое количество разваливающихся границ ячеек (рис. 5б).

Металлографические исследования показывают, что в деформации принимают также активное участие границы исходных зерен. На первых двух стадиях наблюдается их интенсивный рост (собирательная рекристаллизация в ходе деформации). На первой стационарной стадии средний размер зерен становится около 500 мкм. Границы зерен становятся извилистыми, зерна вытягиваются вдоль направлений, совпадающих с направлениями полос, возникающих на поверхности образцов. В начале деформации направление вытянутости зерен составляет небольшой угол с осью кручения. В ходе деформации этот угол увеличивается и при больших деформациях ($>1000\%$) зерна становятся вытянутыми почти перпендикулярно оси кручения образца (см. рис. 5а). Изменение направления вытянутости зерен происходит не за счет их разворота, а путем выпучивания и миграции благоприятно ориентированных участков границ. За счет выпучивания границ зерен и слияния сблизившихся участков происходит так же образование новых зерен (динамическая рекристаллизация [5]).

На второй установившейся стадии структура качественно ничем не отличается от структуры, возникшей к концу стадии разупрочнения. Весь объем рабочей части образца разбит на почти равноосные субзерна, внутри которых присутствует ячеистая структура (рис. 5в). Размеры ячеек существенно различаются в разных субзернах. Встречаются также субзерна, практически свободные от ячеистой структуры или с остатками от разваливающихся границ ячеек (рис. 5г). Структурные исследования показывают, что на стадии сверхпластического течения в деформируемом объеме присутствуют все элементы структуры, присущие предшествующим стадиям ползучести. Средний размер субзерен слабо меняется в ходе деформации (незначительно увеличивается) и зависит исключительно только от приложенного напряжения. На рис. 6 представлена зависимость среднего размера субзерен от напряжения ползучести при различных температурах деформирования. Все точки ложатся на одну кривую, которую можно описать зависимостью:

$$\sigma = \sigma_0 + BG \left(\frac{b}{L} \right), \quad (2)$$

где σ — внешнее напряжение; L — средний размер субзерен; $\sigma_0 = 0,01$ кгс/мм²; b — величина вектора Бюргерса; G — модуль сдвига.

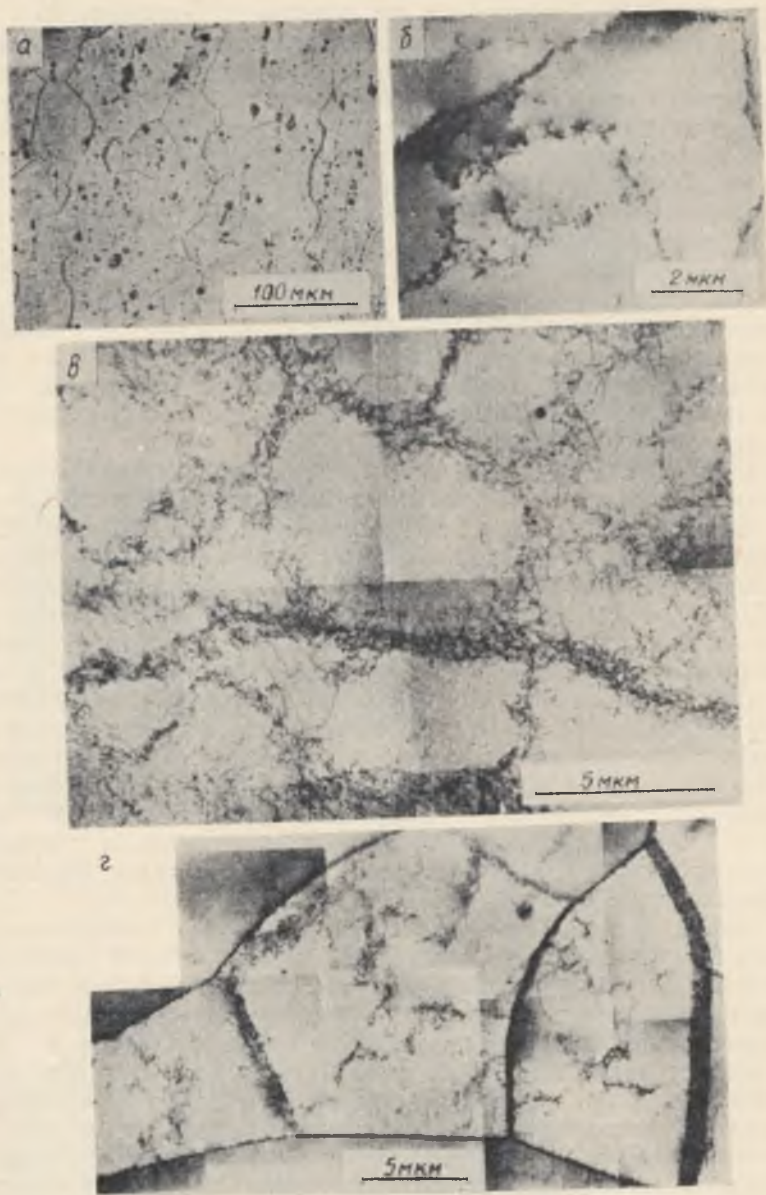


Рис. 5. Структура алюминия, отвечающая стадии ускоренной ползучести (а, б) и стадии сверхпластического течения (в, г) при $T = 450^\circ \text{C}$:

а — $\varepsilon = 1000\%$, $\sigma = 0,2 \text{ кгс/мм}^2$; б — $\varepsilon = 1000\%$, $\sigma = 0,27 \text{ кгс/мм}^2$; в — часть субзерна с ячеистой структурой внутри него, $\varepsilon = 13\,000\%$, $\sigma = 0,33 \text{ кгс/мм}^2$; г — субзерна с рассыпавшимися границами ячеек, $\varepsilon = 12\,500\%$, $\sigma = 0,25 \text{ кгс/мм}^2$.

$B=21$. Средний размер субзерен непрерывно увеличивается с уменьшением внешнего напряжения. При этом увеличивается также размер ячеек, присутствующих внутри субзерен, а их границы становятся более тонкими и похожими на малоугловые границы субзерен.

Исследование структуры алюминия чистоты 99,5% показали, что развитие структуры в ходе деформации происходит аналогичным образом, однако имеются существенные количественные различия. Во-первых, ячеистая структура выражена ярче; ячейки более мелкие, а их границы объемнее. Во-вторых, образующиеся на стадии ускоренной ползучести субзерна разориентированы на значительно большие углы (более 10°) и их границы часто воспринимаются как границы зерен. Средний размер субзерен существенно меньше (примерно 35 мкм при $\sigma=0,4$ кгс/мм²). Структура этого алюминия подобна исследованной в [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты настоящей работы показывают, что характерной особенностью ползучести алюминия в условиях сверхпластичности является, наличие, помимо трех обычных стадий, четвертой стадии — стадии сверхпластичного течения, на которой образец набирает основную часть деформации. Скорость ползучести на второй установившейся стадии подчиняется кинетическому уравнению (1), такому же, как и для первой стационарной стадии, но отличающемуся от последнего величиной предэкспоненты A . Энергия активации $Q = (35 \pm 3)$ ккал/моль отвечает энергии активации самодиффузии алюминия. Степенная зависимость скорости деформации от напряжения с показателем степени $n = 4,4 \pm 0,2$ характерна для высокотемпературной деформации чистых металлов [7, 8] и свидетельствует о дислокационной природе механизмов, контролирующих пластическую деформацию.

Анализ эволюции структуры в процессе деформации позволяет следующим образом объяснить особенности механического поведения алюминия в сверхпластичной области.

Первая неустановившаяся стадия связана с упрочнением образца в результате увеличения плотности дислокаций внутри зерен, взаимодействие которых друг с другом приводит к формированию ячеистой структуры. Границы ячеек представляют собой рыхлые объемные сплетения дислокаций и могут быть как границами разориентации, когда они состоят из дислокаций преимущественно одного знака, так и границами, практически не вносящими никакой разориентировки, когда они образуются примерно из одинакового количества дислокаций разных знаков.

С формированием ячеистой структуры начинается массовое перераспределение и аннигиляция дислокаций в границах ячеек путем переползания и поперечного скольжения, а также выход их из границ. Равновесию процессов возврата в границах ячеек с упрочняющими процессами и обязана своим появлением первая стационарная стадия,

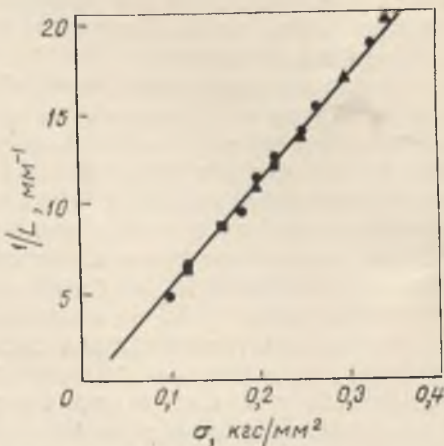


Рис. 6. Зависимость среднего размера субзерен L на стадии сверхпластичского течения от напряжения σ при 420 ($\blacktriangle$), 450 ($\bullet$) и 480°C ($\blacksquare$).

на которой в ходе совершенствования из границ разориентации формируются более плотные, тонкие и устойчивые границы, в то время как границы, не вносящие разориентацию, становятся еще менее равновесными и даже разорванными. Постепенно формируются протяженные плотные границы, окружающие группы ячеек с неравновесными границами.

В ходе непрерывной деформации образовавшиеся плотные границы начинают мигрировать, а неравновесные рассыпаются, образуя большое количество свободных дислокаций. Данные процессы приводят к значительному возрастанию скорости разупрочнения образца и на кривой деформации появляется стадия ускоренной ползучести. В ходе ее на основе образовавшихся на первой стационарной стадии плотных равновесных границ происходит постепенное формирование по всему объему субзеренной структуры.

Только что образовавшиеся субзерна практически свободны от ячейистой структуры или содержат остатки (в виде редких сплетений) от рассыпавшихся ячеек. Границы этих субзерен мигрируют, при этом они могут сталкиваться друг с другом и либо аннигилируют, либо приводят к образованию границы с большим углом разориентации. Кроме того, при взаимодействии с дислокациями границы субзерен могут видоизменяться, терять свое равновесное состояние в локальных местах и разрушаться. Особенности миграции субграниц при ползучести достаточно хорошо изучены в [10] на алюминии и в [11] на LiF.

При данных температурах дислокации в алюминии обладают очень высокой подвижностью, поэтому деформация протекает достаточно однородно внутри каждого зерна и разориентировка вдоль сечения зерна существенно не накапливается. Границы субзерен при миграции увеличивают свой угол разориентации (за счет поглощения дислокаций из рассыпавшихся границ ячеек и возможных встреч с другими границами) лишь до 5—7°. Следовательно, нет условий для образования зародышей новых зерен внутри объема исходных зерен. Однако, согласно предложенной схеме, уменьшение подвижности дислокаций (что, как следствие, приводит к более неоднородной деформации), должно приводить к формированию более разориентированных субзерен, а при достаточно низкой подвижности дислокаций — даже большеугловых границ (что и наблюдается в алюминии технической чистоты, а также в алюминии чистоты 99,92% при его деформации в области умеренных температур с высокими скоростями [5]).

По существу, структурные изменения, обуславливающие стадию ускоренной ползучести, очень напоминают процесс рекристаллизации «на месте» [9], но отличаются от него тем, что протекают в условиях непрерывно идущей деформации, а потому непрерывно воспроизводятся.

В ходе деформации одновременно с процессами развала неравновесных границ ячеек и образования «чистых» субзерен, границы которых мигрируют в сторону объемов с повышенной плотностью дислокаций, происходит вновь рождение дислокаций и формирование ячеек в новых растущих субзернах. Это приводит к тому, что весь цикл структурных изменений («утруска» объемных границ ячеек, образование протяженных тонких и плотных границ, развал неравновесных границ ячеек, формирование субзерен, границы которых начинают мигрировать), начинается до полного завершения предшествующего. Процесс непрерывного образования и роста новых субзерен в ходе деформации без существенного увеличения разориентации их границ по аналогии с динамической рекристаллизацией мы называем динамической рекристаллизацией «на месте». Непрерывность процессов и наложение циклов динамической

рекристаллизации «на месте», приводят к образованию динамически равновесной субструктуры, а на кривой деформации после стадии разупрочнения появляется вторая установившаяся стадия.

Таким образом, на стадии сверхпластического течения в разных объемах образца одновременно протекают и непрерывно повторяются все процессы, присущие предыдущим стадиям. При этом отмечается чрезвычайно высокая подвижность всех элементов структуры. Имеющая место описанная в экспериментальных результатах динамическая рекристаллизация, обусловленная наличием в материале исходных границ зерен, также приводит к разупрочнению материала, но, поскольку она носит локальный характер и не дает вклада в деформацию ползучести, то не может быть контролирующим процессом.

Предложенная схема качественно объясняет характер кривых ползучести алюминия в условиях сверхпластичности. Все процессы, протекающие на стадии сверхпластического течения (переползание дислокаций, включая дислокации скоплений, границ ячеек и субзерен, миграция границ субзерен и т. п.), обуславливающие динамический возврат, контролируются самодиффузией. Это обстоятельство находит свое отражение в соответствии энергии активации в уравнении (1) энергии самодиффузии в алюминии. Далее, известно [8, 10], что такие процессы, как движение дислокаций во взаимодействующих скоплениях и миграция субграниц, вносящие основной вклад в деформацию на второй стационарной стадии ползучести, приводят к степенной зависимости $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$, где $n=4,5$. Это значение n хорошо согласуется с полученным экспериментально в уравнении (1).

Из приведенной выше схемы деформации также следует, что сверхпластичность алюминия, по-видимому, обусловлена большой подвижностью структурных элементов и контролируется быстро протекающими процессами возврата. Естественно, что высокая пластичность наблюдается тогда, когда в металле создаются условия, препятствующие развитию очагов разрушений. В области температур, отвечающих сверхпластичности, интенсивно протекающие процессы динамического возврата и рекристаллизации мешают накоплению дефектов, ответственных за упрочнение и не обеспечивают кинетических условий для возникновения перенапряжений и зарождения очагов разрушения.

ВЫВОДЫ

1. При ползучести в интервале температур 400—500°С наблюдается чрезвычайно высокая пластичность алюминия. Сверхпластичное поведение сопровождается появлением после стадии ускоренной ползучести дополнительной стадии установившегося течения, деформация на которой уменьшается при уменьшении напряжения ползучести в исследованном диапазоне σ . Предельная деформация металла тем выше, чем длительнее эта стадия. Энергия активации на стадии установившегося сверхпластического течения близка к самодиффузионной.

2. Стадия сверхпластического течения обусловлена непрерывным протеканием в алюминии динамической рекристаллизации «на месте», которая выступает в роли процесса, непрерывно освобождающего металл от дефектов, обеспечивая тем самым возможность практически беспредельной деформации металла.

Авторы выражают благодарность проф. А. А. Предводителеву за полезные советы и ценные замечания при обсуждении экспериментальных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Likhachev V. A., Myshlyaev M. M., Olevskii S. S., Chuchman T. N. Superplasticity and structure of aluminium.—*Acta Met.*, 1974, 22, № 7, p. 829—834.
2. Кузьмин С. Л., Лихачев В. А., Мышляев М. М. и др. Сверхпластичность поли- и монокристаллов алюминия при кручении. — *ФММ*, 1977, 44, вып. 2, с. 429—432.
3. Kuzmin S. L., Likhachev V. A., Myshlyaev M. M. et al. Superplasticity in Al single crystals. — *Scripta Met.*, 1978, 12, № 8, p. 735—736.
4. Кузьмин С. Л., Лихачев В. А., Мышляев М. М. и др. Влияние примесей на сверхпластичность алюминия. — *ФММ*, 1979, 48, вып. 1, с. 194—196.
5. Беляев С. П., Лихачев В. А., Мышляев М. М., Сеньков О. Н. Динамическая рекристаллизация алюминия. — *ФММ*, 1981, 52, вып. 3.
6. Лихачев В. А., Мышляев М. М., Сеньков О. Н., Кузьмин С. Л. О природе сверхпластичности алюминия. — *ФММ*, 1979, 47, вып. 6, с. 1271—1277.
7. Хоникомб Г. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972, 408 с.
8. Weertman J. Dislocation climb theory of steady-state creep. — *Trans. ASM*, 1968, 61, № 4, p. 681—694.
9. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978, 568 с.
10. Exell S. F., Warrington D. H. Sub-grain boundary migration in aluminium. — *Phil. Mag.*, 1972, 26, № 5, p. 1121—1136.
11. Смирнов В. И., Шпейзман В. В., Привалова Т. В., Самойлова Т. В. Миграция малоугловых границ при стационарной ползучести кристаллов. — *ФТТ*, 1976, 18, № 8, с. 2432—2434.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ И ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 669.27/28 : 669—492.3 : 539.56

О ТЕМПЕРАТУРЕ ХЛАДНОЛОМКОСТИ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ПО ГРАНИЦАМ И Телу ЗЕРНА СПЛАВОВ, СКЛОННЫХ К МЕЖЗЕРЕННОМУ РАЗРУШЕНИЮ

А. С. Драчинский, Ю. Н. Подрезов, В. И. Трефилов

Известно, что материалы, склонные к межзеренному разрушению, обладают значительно более высокой температурой перехода из хрупкого состояния в пластичное, чем аналогичные материалы, разрушающиеся по телу зерен. В работе [1] показано, что медь оказывается хрупкой при температурах значительно выше комнатной, если границы зерен этого металла ослаблены добавками сурьмы. Аналогичное ухудшение свойств обнаруживают сплавы железа в состоянии обратимой отпускной хрупкости [2], а также тугоплавкие металлы с ОЦК решеткой в литом и рекристаллизованном состояниях [3]. Это наводит на мысль о том, что границы и тело зерен материала,

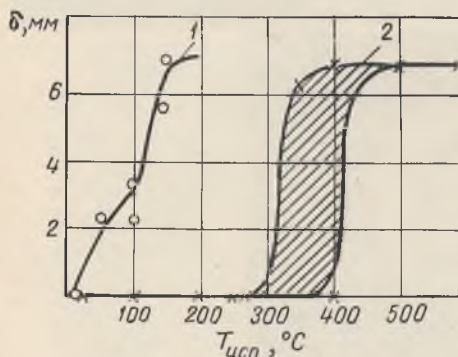


Рис. 1. Температурная зависимость изменения стрелы прогиба при разрушении по телу (1) и границам зерен (2) технически чистого вольфрама.

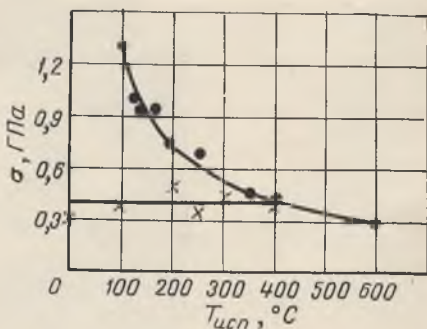


Рис. 2. Температурная зависимость изменения прочности границ σ_g (X) и предела упругости тела зерна σ_y (•) технически чистого вольфрама.

склонного к межзеренному разрушению, имеют различную температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное [4, 5]. Знание величин температуры хладноломкости при разрушении по границам зерен $T_{х-г}$ и телу зерна $T_{х-з}$ имеет важное технологическое значение, так как позволяет определить, насколько можно улучшить материал, склонный к межзеренному разрушению, улучшая свойства его границ. Эти характеристики помогают более глубоко понять процессы межзеренного разрушения.

При обычных механических испытаниях (напр., на изгиб) удается определить лишь одну переходную температуру материала. В случае межзеренного разрушения она совпадает с температурой хладноломкости границ зерен. Температуру хладноломкости при разрушении по телу зерна удастся определить таким способом, лишь полностью устранив влияние вредных примесей на свойства границ, то есть полностью подавив межзеренное разрушение.

В работах [4, 5] впервые предложено определять величины $T_{х-г}$ и $T_{х-з}$ на основании анализа ступенчатого характера изменения пластичности материала в области перехода из хрупкого состояния в пластическое. Кривая пластичности при межзеренном разрушении имеет так называемую «полку», наличие которой связывается с различными температурами охрупчивания границы и тела зерна. Температуры начала и конца «полки» как раз и определяют температуры хладноломкости при разрушении по телу зерна и по границам. Прямого экспериментального определения величин $T_{х-з}$ и $T_{х-г}$

для сплавов, склонных к межзеренному разрушению, до настоящего времени выполнено не было. В данной работе предпринята попытка определить температуру хладноломкости тела и границ зерен сплавов Мо и W, склонных к хрупкому межзеренному разрушению.

Для исследований использовался литой технически чистый вольфрам, обладающий текстурой роста зерен. Зерна материала достаточно хрупки и имеют размер $3 \times 3 \times 15$ мм. Образцы для испытаний на изгиб вырезались поперек текстуры, что позволяло определять температуру хладноломкости границ. Для определения температуры хладноломкости при разрушении по телу зерен от слитка откалывались отдельные зерна, размер и форма которых были достаточными для приготовления из них образцов, необходимых при изгибных испытаниях. Испытание образцов при различных температурах дало

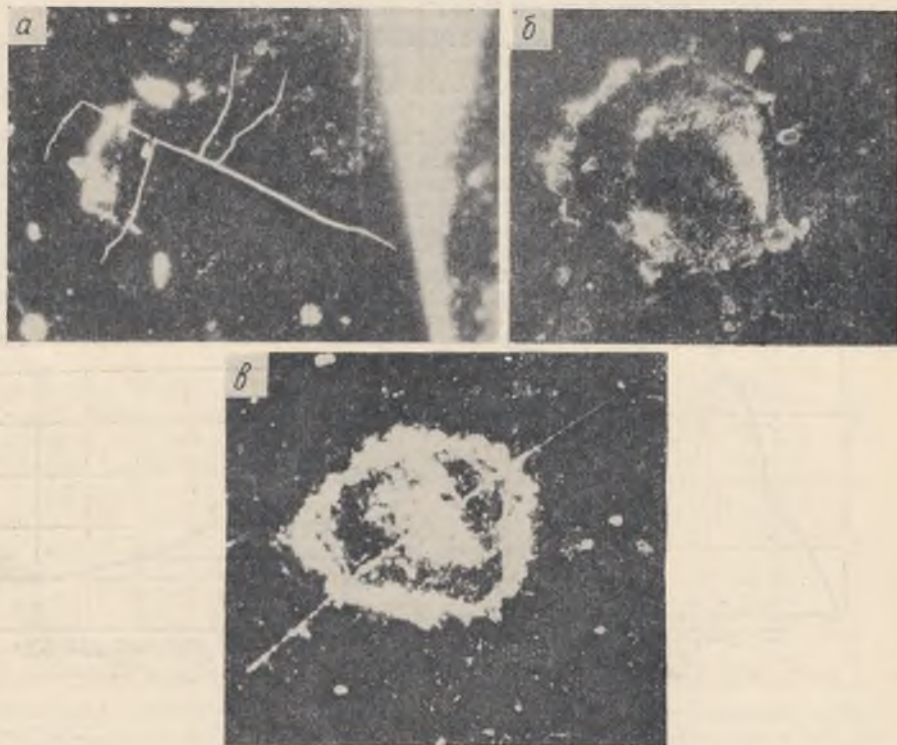


Рис. 3. Определение температуры хладноломкости тела и границ зерен технически чистого вольфрама с помощью электронского разряда; $\times 100$:

а — трещины в теле зерна ($T_{\text{исп}} = 20^\circ \text{C}$); б — отсутствие трещин в теле зерна ($T_{\text{исп}} = 150^\circ$); в — трещины в границе зерна ($T_{\text{исп}} = 300^\circ$).

возможность найти величины $T_{\text{х.г}}$ и $T_{\text{х.з}}$ для данного материала. Из рис. 1 видно, что, как и предполагалось, эти температуры оказываются существенно различными. Если для образцов, вырезанных из тела зерна, изгиб на 90° наблюдается уже при $+150^\circ \text{C}$, то для образцов, разрушенных по границам зерен, хрупкое разрушение без заметных актов пластической деформации наблюдается до температуры 350°C . В интервале 350° — 500° обнаруживается разброс экспериментальных точек при определении температуры хладноломкости. Это может быть связано с различной атомной структурой границ и анизотропией сегрегации [6]. Влияние на разброс точек может оказывать также несколько различное расположение границ относительно оси изгиба. Выше температуры 500°C все образцы изгибались на 90° без разрушения.

Следует отметить, что при определении характеристик $T_{\text{х.г}}$ и $T_{\text{х.з}}$ методом, предложенным в работе [4], выше температуры $T_{\text{х.з}}$ в металлах, склонных к межзеренному разрушению, должна наблюдаться остаточная пластическая деформация. Как следует из рис. 1, в нашем случае деформация не наблюдается даже при температуре, которая существенно выше $T_{\text{х.з}}$.

На рис. 2 представлены графики изменения предела упругости тела зерна σ_y^3 и

прочности границы σ_{Π}^{Γ} в зависимости от температуры испытания. Из рисунка видно, что при низких температурах предел упругости тела зерна выше, чем разрушающее напряжение границы. С повышением температуры испытаний разница между ними уменьшается, достигая при 350°C ($T_{\text{х.г}}$) такого состояния, когда $\sigma_{\text{у}}^{\text{а}} = \sigma_{\Pi}^{\Gamma}$. Поведение кривых $\sigma_{\text{у}}^{\text{а}} = f(T)$ и $\sigma_{\Pi}^{\text{в}} = f(T)$ хорошо согласуется с данными работы [7] и соответствует известной схеме Иоффе [8]. Можно заключить, что при температурах ниже $T_{\text{х.г}}$ напряжения в районе границы релаксируют путем раскрытия хрупкой тре-

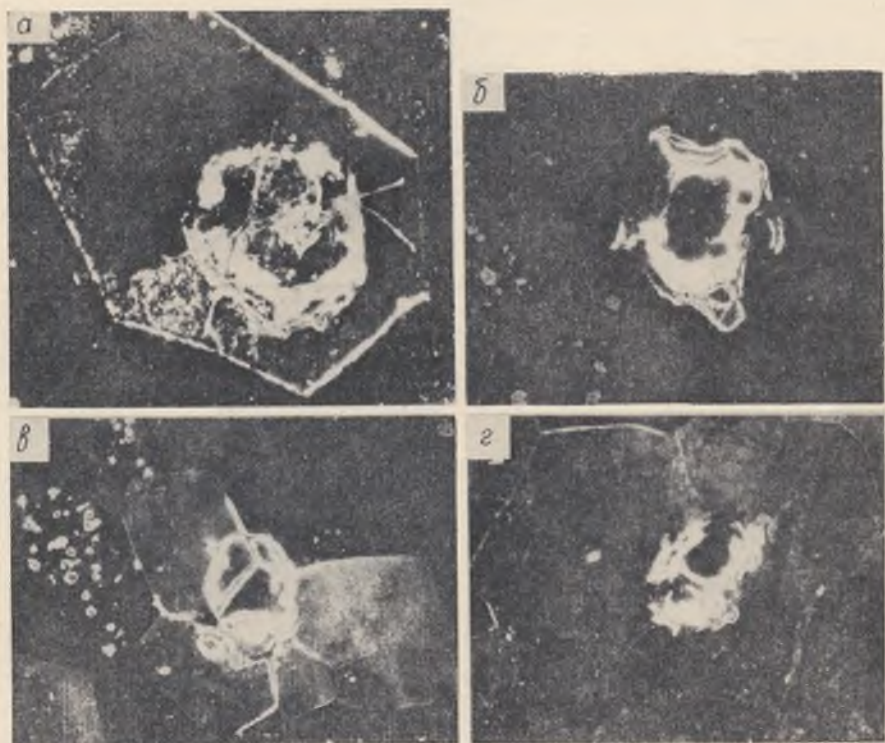


Рис. 4. Определение температуры хладноломкости тела и границ зерен молибденового сплава ЦМ-2А с помощью электронского разряда; $\times 200$:

а — трещины в теле зерна ($T_{\text{исп}} = -196^{\circ}\text{C}$); б — отсутствие трещин в теле зерна ($T_{\text{исп}} = -100^{\circ}$); в — трещины в границе зерна ($T_{\text{исп}} = 100^{\circ}$); г — отсутствие трещин в границе зерна ($T_{\text{исп}} = 200^{\circ}$).

щины, а при более высокой температуре — путем пластической релаксации в околограничной области.

Применение описанного выше метода нахождения величин $T_{\text{х.г}}$ и $T_{\text{х.з}}$ оказалось возможным только благодаря специфическим особенностям формы и размеров зерен исследуемого сплава. Очевидно, что для равноосных зерен меньшего размера данный метод оказывается непригодным.

Определение величин $T_{\text{х.г}}$ и $T_{\text{х.з}}$ для широкого круга промышленных сплавов возможно только при наличии локального инструмента выявления температуры хладноломкости. В качестве такого инструмента в данной работе предлагается использовать электроискровой разряд [9]. В работе [10] описан электроискровой метод определения температуры хладноломкости. Воздействие на металл искрой при температурах ниже температуры хладноломкости приводит к образованию хрупких сколовых трещин в районе кратера, если же металл находится при температуре выше температуры хладноломкости, трещины в районе кратера не образуются. Наличие или отсутствие трещин в районе кратера контролируется оптическим микроскопом. Таким образом, определение сводится к введению электронского разряда в тело зерна и в границу при различных температурах и анализу трещин в районе кратера.

Экспериментальные исследования данным методом первоначально проведены нами на материале, у которого величины $T_{\text{х.г}}$ и $T_{\text{х.з}}$ были найдены изгибным методом. Полу-

ченные результаты (рис. 3) обнаруживают хорошее соответствие с результатами, приведенными выше для случая испытания на изгиб. Трещины в теле зерна были отмечены только при температурах ниже $+100^\circ\text{C}$. В то же время в границе зерен трещины наблюдались при температурах до $+300^\circ\text{C}$.

Как было отмечено, электронисковой разряд является локальным методом, позволяющим проводить измерение $T_{х.г}$ и $T_{х.з}$ в материале с существенно более мелким размером зерна. Нами были проведены исследования сплава ЦМ-2А, склонного к межзеренному разрушению и имеющему размер зерна 0,2 мм. Результаты этих исследований приведены на рис. 4. Для этого сплава трещины в теле зерна были обнаружены при -196° и -150°C и отсутствовали при более высокой температуре. Трещины в границе

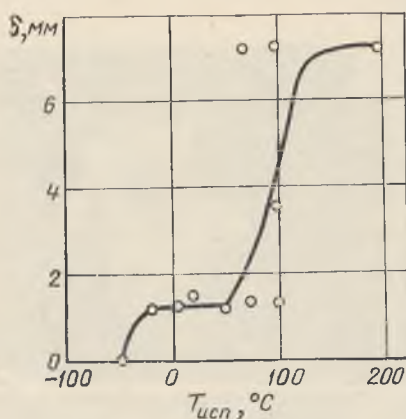


Рис. 5. Температурная зависимость изменения стрелы прогиба молибденового сплава ЦМ-2А.

зерен наблюдались до $+100^\circ\text{C}$. Если сравнить эти результаты с данными, полученными при испытании на изгиб (рис. 5), можно обнаружить, что величина $T_{х.г}$ выявленная искровым методом, хорошо согласуется с температурой хладноломкости сплава, полученной с помощью испытаний на изгиб: в то же время $T_{х.з}$ находится существенно ниже температуры начала «полки» пластичности при испытаниях на изгиб.

Таким образом, впервые показано, что методом электронискового разряда можно надежно определить температуру хладноломкости при разрушении по границам и телу зерен. Обнаруженные значения температуры хладноломкости этих структурных элементов вольфрама и молибдена, склонных к межзеренному разрушению, выявляют потенциальные возможности понижения температуры хладноломкости этих поликристаллических металлов.

Институт проблем материаловедения
АН УССР

Поступило в редакцию
20 июня 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handros E. D., Mc Lean D. Cohesion margin of copper.—Phil. Mag., 1974, 29, N 4, p. 771—795.
2. Утевский Л. М. Отпуская хрупкость стали. М.: Металлургиздат, 1961, 103 с.
3. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка, 1975, 315 с.
4. Мишаков В. Н. Роль границ зерен в вязко-хрупком переходе металлов и сплавов.—В кн.: Физика хрупкого разрушения. Ч. 2, Киев: ИПМ, 1976, с. 195—206.
5. Белоус О. А., Мишаков В. Н., Трефилов В. И. Влияние углерода на низкотемпературную пластичность сплавов Мо дугового переплава.—Изв. АН СССР, Металлы, 1976, № 3, с. 129—134.
6. Архаров В. И. Теория микрелегирования сплавов. М.: Машиностроение, 1975, 61 с.
7. Денисюк В. А., Драчинский А. С., Подрезов Ю. Н., Трефилов В. И. О влиянии локальных внутренних напряжений на особенности механизма интеркристаллитного разрушения сплавов молибдена в области вязко-хрупкого перехода.—Проблемы прочности, 1979, № 8, с. 75—79.
8. Иоффе А. Ф. Избранные труды. Т. 1. Л.: Наука, 1974, 305 с.
9. Gole M., Bucklow M. A. The method of rapid, accurate and stressless treatment of monocrystals. —Britich. J. Appl. Phys., 1961, 12, N 5, p. 415—425.
10. Дубовицкая Н. В., Захаров С. М. Влияние некоторых факторов на разрушение хрома при электронисковом разряде.—В кн.: Металлофизика. Киев: Наукова думка, 1978, № 74, с. 52—54.

УДК 669.15'782 : 669—172 : 539.4.015

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ШЕЙКИ
В РАСТЯНУТЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИСТОГО ЖЕЛЕЗА

Л. Г. Орлов, Г. Ф. Шитикова

Эволюция дефектной структуры многих поли- и монокристаллических металлов с возрастанием степени пластической деформации при растяжении хорошо изучена методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. Однако основное внимание уделялось начальным стадиям деформации и развитию дислокационной структуры при равномерном удлинении образца. Структурные аспекты явления потери механической устойчивости, выражающегося в локализации деформации с образованием шейки, изучены еще незначительно. С точки зрения физики пластичности процесс образования шейки интересен тем, что он демонстрирует громадный ресурс пластичности, естественно реализуемый в самых различных поли- и монокристаллических материалах и в обычных условиях холодной деформации растяжением, что по существу можно рассматривать как проявление своего рода сверхпластичности.

Наиболее обстоятельное электронно-микроскопическое исследование структуры области шейки было проведено на поликристаллических никеле и молибдене в работе

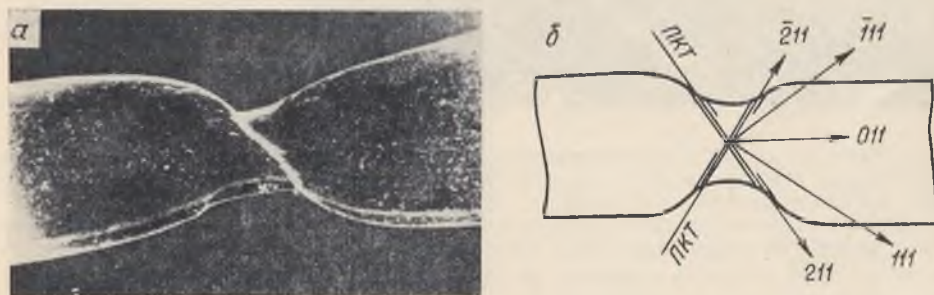


Рис. 1. Вид образца с шейкой (а) и схема кристаллогеометрии области шейки (б); ПКТ — полосы катастрофического течения.

[1], результаты которой привели к существенно новой физической трактовке механизма деформации в шейке на основе диоклинационного описания [2]. В связи с результатами [1, 2], представлялось целесообразным изучить процесс фрагментации и образования субструктуры в шейке монокристаллических образцов, для которых можно задать определенные условия деформации и проанализировать кристаллогеометрию скольжения и изменение ориентировки отдельных участков от известных исходных до конечных перед разрушением параметров.

В настоящей работе для этой цели использованы монокристаллические образцы сплава Fe—3,2 вес. % Si, на которых хорошо изучены все предшествующие образованию шейки стадии как при статическом, так и циклическом растяжении [3—6]. Пластинчатые образцы толщиной 0,5 мм, длиной и шириной в рабочей части соответственно 32 и 9 мм имели ориентировку широкой грани параллельно плоскости (011) и ось растяжения вдоль $[011]$. Направления сдвига $[111]$ и $\overline{[111]}$ действующих систем скольжения лежат в плоскости широкой грани образцов. Растяжение осуществлялось при комнатной температуре со скоростью $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$. Общее удлинение образца достигает 28—30%, а поперечное сужение в шейке ψ составляет 60—70%, что отвечает значениям 0,92—1,20 истинной логарифмической деформации $\epsilon = -\ln(1-\psi)$. Ориентировка кристаллов на различных участках шейки и вне ее определялась по рентгеновским эпиграммам. Объекты для исследования в электронном микроскопе JEM-7A (ускоряющее напряжение 100 кВ) вырезали из наиболее узкой части шейки и прилегающих участков и приготавливали стандартными методами электрохимического утонения.

Характерный вид растянутого образца показан на рис. 1а, на рис. 1б дано схематическое изображение области шейки с кристаллографическими привязками некоторых ее особенностей, среди которых следует отметить полосы катастрофического течения (ПКТ), располагающиеся в отличие от полос «нормального» сдвига не вдоль следов $[111]$ или $\overline{[111]}$, а вдоль $[211]$ и $\overline{[211]}$.

По электронно-микроскопическим данным к концу стадии равномерного удлинения в исследованных образцах формируется кристаллографически правильная ячеис-

тая дислокационная структура — так называемая «решетчатая», поскольку стенки ячеек четко располагаются вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, лежащих в плоскости широкой грани (рис. 2). Параметры такой структуры изучены и описаны ранее, и хотя причины подобного распределения дислокаций еще недостаточно ясны, очевидно, что механизм образования вполне может быть описан в рамках дислокационных представле-



Рис. 2. Электронная микрофотография. Решетчатая структура, $\times 6000$.

ний. Развитие процесса локализованного течения в шейке приводит к существенным структурным изменениям, хотя большие участки решетчатой структуры сохраняются даже в области максимальной утяжки.

Первые признаки эволюции решетчатой структуры, отмечаемые с началом образования шейки, связаны с появлением полос грубого сдвига, совпадающих с одной из первоначальных систем скольжения, то есть расположенных вдоль $[111]$ или $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

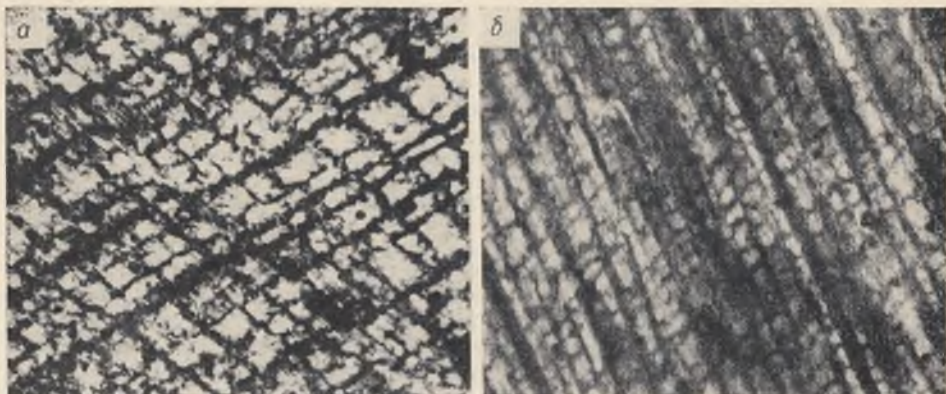


Рис. 3. Электронные микрофотографии, $\times 11\,000$:
а — вторичные сдвиги в решетчатой структуре; б — полосовая структура.

(рис. 3а). Происходит как бы вторичное кристаллографическое течение наклепанного материала, которое, однако, не распространяется на весь образец. На ряде участков решетчатая структура трансформируется в полосовую (рис. 3б), аналогичную наблюдавшейся при циклическом импульсном нагружении в [6]. Она характеризуется некоторым увеличением азимутальной и горизонтальной разориентировок локальных областей по сравнению с решетчатой структурой.

Затем наступает катастрофическое течение, в зонах которого отмечаются наиболее существенные принципиальные изменения структуры. Если вне области шейки (или до ее образования), как следует из рентгеновских и электронно-дифракционных данных,

Рис. 4. Отклонение ориентиров от $0\bar{1}1$ в шейке.

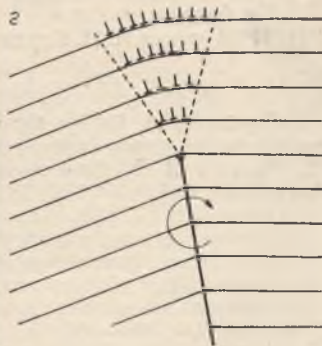
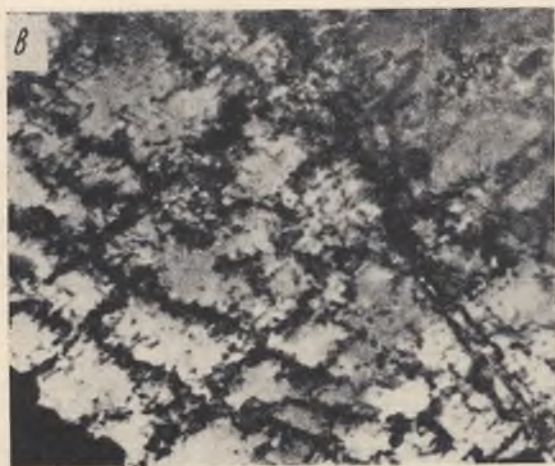
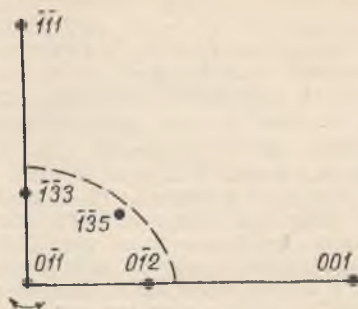


Рис. 5. К наблюдению оборванных большеугловых границ в шейке:
 а — электронная микрофотография, $\times 6000$; б — микродифракционная картина от участка рис. 5а; в — электронная микрофотография, $\times 30\,000$; г — схематическое изображение.

несмотря на значительную пластическую деформацию ($>20\%$) и высокую среднюю плотность дислокаций ($\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), при наличии решетчатой или даже полосовой структуры образец сохраняется в целом как монокристалл с разориентировкой отдельных участков не более $2-3^\circ$, то в зоне ПКТ наблюдаются большие отклонения ориентировки от исходной и дробление материала на сильно разориентированные фрагменты. Разброс полюсов осей зон вокруг исходной ориентировки $\overline{011}$ по рентгеновским данным достигает $20-25^\circ$ (рис. 4). Еще большей оказывается азимутальная разориентировка вокруг $\overline{011}$, причем даже на небольших участках, в пределах поля микродифракционной диафрагмы ($2-3 \text{ мкм}^2$) электронного микроскопа.

Новым элементом структуры являются узкие, резко очерченные границы, создающие сильную разориентировку по типу большеугловых границ зерен (рис. 5). По разные стороны границы структура либо решетчатая, либо полосовая. Расположение границ близко к направлению ПКТ. Важное отличие наблюдаемых границ от обычных большеугловых состоит в том, что они оканчиваются, сходят «на нет» **внутри** кристалла. Характер дифракционного контраста на размытом конце границы свидетельствует о наличии здесь области упругих напряжений, имеющей очертания расширяющегося факела. В некоторых случаях (как, напр., на рис. 5в) видно, что эта область имеет повышенную плотность дислокаций. Структура сплошной части границы не разрешается. Из рис. 5а четко видно, благодаря отклонению направления стенок решетчатой структуры, что «оборванная» (по терминологии [1]) граница создает большой ($18-20^\circ$) разворот соседних частей кристалла: резкий — через сплошной участок границы и плавный — в зоне ее размытого конца, что также регистрируется на микродифракционной картине от этой области (рис. 5б). Данная граница отвечает случаю почти чистой границы наклона с осью $\overline{011}$, нормальной плоскости фольги. Схематически ситуацию можно представить так, как на рис. 5г.

По-видимому, аналогично наблюдениям в работе [1] мы имеем здесь дело с дефектами типа частичных дислокаций, которым отвечают оборванные края границ разворота двух частей кристалла. Рассмотрение физических аспектов и анализ условий образования дисклинаций в области шейки, проведенный в [2], показывает, что это может быть связано с возникновением больших градиентов упругих напряжений в сильно деформированном и фрагментированном металле и появлением отличных от нуля локальных вращающих моментов. Результаты наших исследований свидетельствуют о развитии дисклинационных мод пластической деформации также и в монокристаллических образцах, а наблюдаемая картина структурных изменений в шейке согласуется с вышеуказанными соображениями [2]. Очевидно также, что образование в зоне шейки новых разновидностей дефектов кристаллической структуры (большеугловых границ и частичных дисклинаций) дополнительно к дислокационным полосовым или ячеистым ансамблям должно приводить к дальнейшему упрочнению материала в этой области. Действительно, наличие физического упрочнения в шейке без изменения истинного предела прочности в целом было экспериментально установлено в работе [7]. Следует полагать, что дисклинационный механизм пластической деформации должен играть существенную роль при осуществлении таких процессов, как экструзия, волочение, холодная вытяжка, прокатка.

Институт металловедения
и физики металлов
ЦНИИЧМ имени И. П. Бардина

Поступило в редакцию
26 июня 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рубцов А. С., Рыбин В. В. Структурные особенности пластической деформации на стадии локализации течения.—ФММ, 1977, 44, вып. 3, с. 611—622.
2. Рыбин В. В. Физическая модель явления потери механической устойчивости и образования шейки.—ФММ, 1977, 44, вып. 3, с. 623—632.
3. Орлов Л. Г., Шитикова Г. Ф. Электронномикроскопическое исследование дислокационных стенок в деформированных монокристаллах кремнистого железа.—Изв. АН СССР, сер. физическая, 1974, 38, с. 1467—1471.
4. Орлов Л. Г., Утевский Л. М., Шитикова Г. Ф. Пластическая деформация монокристаллов кремнистого железа в условиях циклического растяжения.—ФММ, 1975, 39, вып. 2, с. 395—402.
5. Орлов Л. Г., Шитикова Г. Ф. Роль дислокационных сгущений в упрочнении монокристаллов кремнистого железа.—ФММ, 1975, 40, вып. 6, с. 1257—1261.
6. Шитикова Г. Ф., Берикашвили Т. И., Орлов Л. Г., Утевский Л. М. Изменение дислокационной структуры монокристаллов кремнистого железа при циклическом растяжении.—ФММ, 1976, 41, вып. 2, с. 388—396.
7. Томенко Ю. С., Дрюкова И. Н., Пашенко А. А. О физическом упрочнении в шейке образца при растяжении.—Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 4, с. 115—121.

УДК 669.292'294:536.413.2:536.483

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ТАНТАЛА В ВАНАДИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л. Б. Иллев, В. И. Овчаренко, В. А. Перваков, В. П. Попов

В работе [1] рассматривается влияние примесных атомов тантала на теплоемкость ванадия. Примесь приводит к возрастанию решеточной теплоемкости, относительное значение которого достигает максимума примерно при 20 К. Эффект согласуется с расчетными данными [2], полученными для системы с квазилокальными колебаниями с учетом как различия масс примесных и основных атомов ($m_{Ta}/m_V = 3,6$), так и возмущения силовых постоянных (усиление связи между примесными атомами и их ближайшими соседями на 30%). Представляло интерес исследовать температурную зависимость коэффициента теплового расширения подобной системы.

Сплав содержал 0,98 ат.% Та. Гомогенизирующий отжиг производился при $T = 1770$ К в вакууме $\sim 10^{-6}$ торр в течение 20 ч. Идентичной обработке подвергался также исходный ванадий. Содержание примеси тантала уточняли по остаточному электросопротивлению в соответствии с данными работы [3]. Чистый ванадий после обработки имел отношение сопротивлений при 273 и 6 К — $R_{273}/R_6 \approx 10$.

Тепловое расширение исследовалось с помощью дифференциального dilatометра, описанного ранее [4]. Тепловое расширение чистого ванадия измерялось по отношению к алюминию. Точность определения разности коэффициентов теплового линейного расширения (КТЛР) сплава и чистого металла составляла $\pm (0,5 - 1) \cdot 10^{-8}$ К $^{-1}$.

Поскольку ванадий и сплав на его основе по содержанию случайных примесей отличались от исследованных в работе [1], мы произвели контрольные измерения теплоемкости соответствующих образцов. С этой целью был использован вакуумный адиабатический калориметр, позволявший в интервале 5—30 К измерять теплоемкость с точностью $\pm 0,5\%$. Было установлено, что в пределах ошибок эксперимента полученные нами данные согласуются с результатами работы [1].

Результаты измерения разности КТЛР приведены на рис. 1 — качественно эффект такой же, как и в случае теплоемкости. С ростом температуры до 30 К абсолютное значение прироста КТЛР ($\Delta\alpha$) возрастает. В пределах ошибки эксперимента решеточное и полное значения разностей не отличаются ($\Delta\alpha \approx \Delta\alpha_g$).

Для анализа целесообразно воспользоваться соотношением Грюнрайза [5], преобразовав его к виду

$$\Delta\alpha_g = \left(\frac{\Delta C_g}{C_g} + \frac{\Delta\kappa}{\kappa} + \frac{\Delta\gamma_g}{\gamma_g} \right) \alpha_g,$$

где C_g — решеточная теплоемкость; κ — изотермическая сжимаемость; γ_g — решеточный параметр Грюнрайза. Вклад первого слагаемого, которое нетрудно определить по нашим данным, показан на рис. 1 пунктирной линией. Вкладом второго слагаемого в данном случае можно пренебречь. Действительно, согласно [1], примесь тантала усиливает межатомные связи на 30%, что дает при данной концентрации возрастание объемного упругого модуля около 0,5%, то есть сравнительно малый вклад в изменение α . Таким образом, все различие между $\Delta\alpha_g$ и вкладом деформации спектра можно приписать возрастанию γ_g при температурах выше 15 К.

По данным для теплоемкости и КТЛР мы определили значения параметров Грюнрайза для чистого ванадия и сплава при разных температурах (рис. 2). Характер температурного хода $\gamma_g(T)$ сплава можно интерпретировать следующим образом. Параметр Грюнрайза $\gamma_g(T)$, как известно [5], является средневзвешенным значением соответствующих параметров γ_i отдельных мод. На низкотемпературном участке усредненное значение $\gamma_g(T)$ определяется низкочастотными модами, для которых γ_i , судя по графику рис. 2, до определенной частоты одинаковы. С ростом температуры в усреднение включаются все более высокочастотные моды, γ_i которых имеют меньшие по сравнению с высокочастотными значения. Это приводит к понижению усредненного значения γ_g . У сплава с повышенной плотностью низкочастотных мод (в данном случае это обусловлено тяжелой примесью тантала, приводящей к появлению квазилокальных колебаний) с ростом температуры вклад высокочастотных мод будет сказываться позже, что дает расхождение хода кривых для $\gamma_g(T)$.

Таким образом, на низкотемпературном участке (до 20 К, см. рис. 1) изменение α_g , обусловленное примесью, определяется, главным образом, непосредственно деформацией фононного спектра ($\Delta\alpha_g = \frac{\Delta C_g}{C_g} \alpha_g$). При более высоких температурах все больший вклад дает изменение постоянной Грюнрайзена, также обусловленное перестройкой фононного спектра. Выше 25 К этот вклад становится преобладающим.

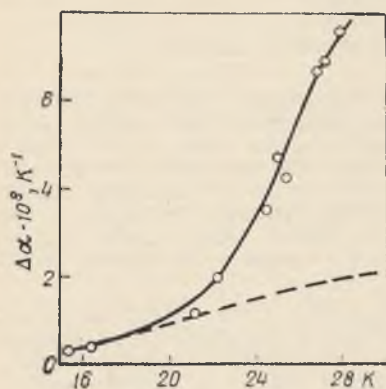


Рис. 1. Прирост КТЛР, обусловленный примесью тантала в ванадии ($\Delta\alpha = \alpha_v - \alpha_a - \alpha_v$). Пунктирной линией показан вклад, рассчитанный по изменению теплоемкости.

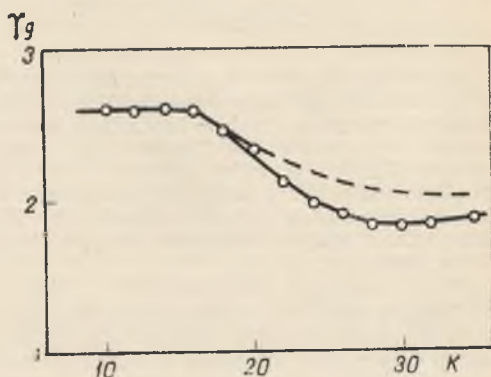


Рис. 2. Решеточный параметр Грюнрайзена ванадия (сплошная кривая) и его сплава с танталом (пунктир).

Изменение ангармонических характеристик межатомного взаимодействия в данном случае, по-видимому, мало, что является следствием сравнительно слабого возмущения межатомных взаимодействий.

Авторы благодарят В. И. Хоткевича за участие в обсуждении результатов и В. М. Ажажу за помощь в приготовлении образцов.

Харьковский госуниверситет
имени А. М. Горького

Поступило в редакцию
29 июля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черноплеков Н. А., Панова Г. Х., Самойлов Б. Н., Шиков А. А. Исследование измерения фононного спектра ванадия при введении примеси тантала. — ЖЭТФ, 1972, 63, с. 1381—1389.
2. Жернов А. П., Аугст Г. Р. О влиянии изменения силовых постоянных на свойства кристаллов с примесными атомами. — ФТТ, 1967, 9, с. 2196—2205.
3. Черноплеков Н. А., Панова Г. Х., Самойлов Б. Н. и др. Электросопротивление ванадия с примесными атомами тантала. — ФММ, 1973, 36, с. 979—982.
4. Попов В. П., Перваков В. А. Прецизионное измерение малых разностей тепловых коэффициентов линейного расширения в интервале 4—80 К. — Измерительная техника, 1978, № 12, с. 48—49.
5. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 292.

УДК 669.3:669—156:538.214

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ И БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ МЕДИ С ЦИРКОНИЕМ, МАГНИЕМ, ФОСФОРОМ И СЕРОЙ

Е. М. Савицкий, Ю. В. Ефимов, Г. Г. Мухин, М. С. Павлов,
Т. М. Фролова, С. А. Туранов

Сверхбыстрая закалка расплавов сильно влияет на микроструктуру, фазовый состав и свойства сплавов [1, 2]. Целью настоящей работы было изучение влияния резкого охлаждения на магнитную восприимчивость χ слабо диамагнитных и парамагнитных сплавов на основе меди.

Исходные двойные сплавы электролитической меди, содержащие до 30—40 ат. % Zr, Mg, P или S (чистота легирующих элементов $>99,9\%$ по массе), получали индукционной плавкой (2—3 переplавы) в графитовых тиглях (перегрев до 1500—1700°С)

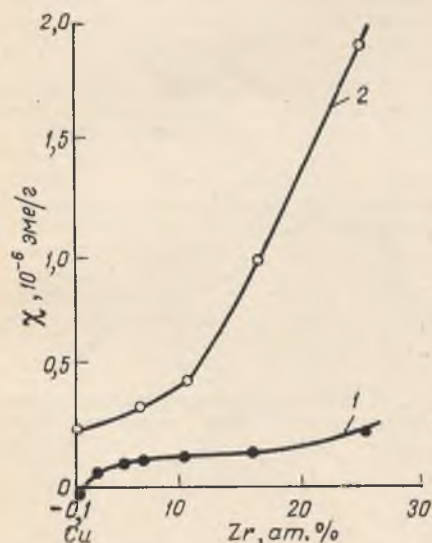


Рис. 1. Магнитная восприимчивость равновесных (1) и быстрозакаленных (2) сплавов системы медь—цирконий.

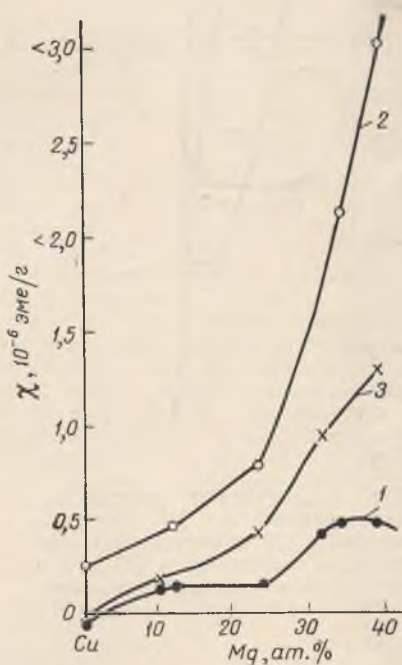


Рис. 2. Магнитная восприимчивость равновесных (1), быстрозакаленных (2) и отпущенных при 400°С — 4 ч (3) сплавов системы медь—магний.

в атмосфере аргона ($\sim 2 \cdot 10^5$ Н/м²) с медленным охлаждением в печи до комнатной температуры (1—5 град/с). Микроструктура и фазовый состав полученных таким образом сплавов соответствовали их равновесному состоянию. Сверхбыструю закалку (10^3 — 10^6 град/с) проводили после повторного расплавления сплавов (1100—1200°С) на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона ($(1-1,2) \cdot 10^5$ Н/м²) в дуговой печи с непровлаляемым вольфрамовым электродом «прокаткой» расплава в быстро вращающихся массивных медных валках (до 10 000 об/мин, ширина просвета — 40—50 мкм). Отпуск быстро закаленных сплавов проводили в эвакуированных кварцевых ампулах с циркониевым геттером при 400°С в течение 1—10 ч.

Результаты микроструктурного и рентгеновского анализов быстрозакаленных сплавов показали резкое измельчение структурных составляющих (размер зерна матрицы 2—10 мкм, частиц второй фазы — менее 1—6), изменение общего характера микроструктуры (от грубозернистых пластинчатых эвтектик до типичной однородной

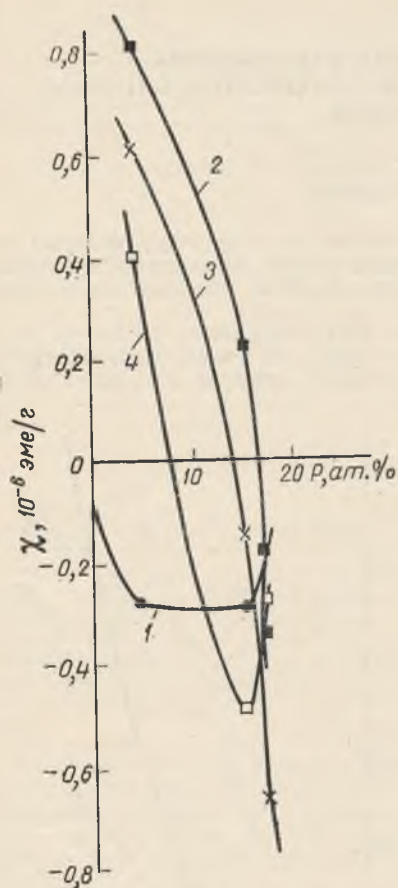


Рис. 3. Магнитная восприимчивость равновесных (1), быстрозакаленных (2) и отпущенных при 400°С в течение 0,5 ч (3) и 4 ч (4) сплавов системы медь—фосфор.

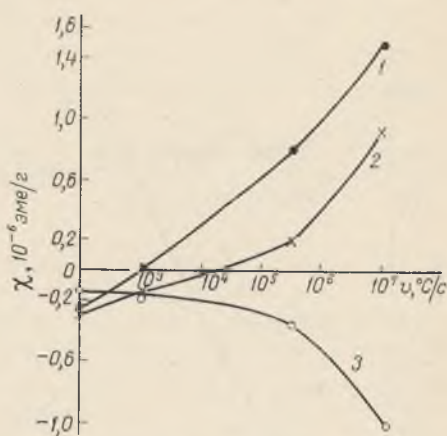


Рис. 4. Влияние скорости заковки расплава на магнитную восприимчивость сплавов меди с 4,9 (1), 15,3 (2) и 16,6 ат.% Р (3).

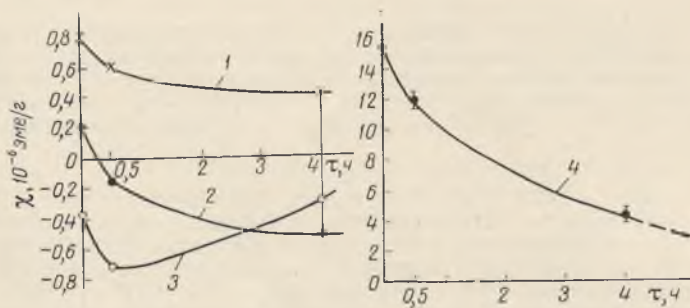


Рис. 5. Влияние длительности отпуска при 400°С на магнитную восприимчивость двойных сплавов меди с 4,9 (1), 15,3 (2), 16,6 ат.% Р (3) и 1,5 ат.% S (4).

двухфазной структуры с частицами второй фазы высокой дисперсности), повышение плотности дефектов, значительное пересыщение твердого раствора на основе меди легирующими элементами и уменьшение степени порядка кристаллических решеток присутствующих соединений. В сплавах не обнаружено образования новых фаз, которые не были бы известны по равновесным диаграммам состояния.

Магнитную восприимчивость сплавов определяли на автокомпенсационных весах методом Фарадея при комнатной температуре с точностью $\pm 1\%$. Измерения проводили в магнитном поле $\sim 10^6$ А/м. Изменение магнитной восприимчивости меди при легировании зависит от легирующего элемента и его предельной растворимости. Магнитная восприимчивость меди ($-1,08 \cdot 10^{-9}$ м³/кг [3]) при растворении в ней 0,3 ат. % Zr или 3 ат. % Mg изменяет знак и при насыщении достигает $1,01 \cdot 10^{-9}$ м³/кг и $1,38 \cdot 10^{-9}$ соответственно (рис. 1 и 2). При растворении фосфора магнитная восприимчивость меди резко уменьшается (до $-3,64 \cdot 10^{-9}$ м³/кг при насыщении, см. рис. 3). В большей части двухфазных эвтектических областей магнитная восприимчивость сплавов изменяется очень незначительно. Резкое изменение χ наблюдается в промежуточных соединениях. Образование соединений характеризуется на диаграммах состав — свойство максимумами χ $(6,03-6,16) \cdot 10^{-9}$ м³/кг для MgCu_2 , $3,14 \cdot 10^{-9}$ для ZrCu_3 (см. рис. 1, 2). Таким образом, диаграммы состав — магнитная восприимчивость четко отражают изменение фазового состава сплавов.

Сверхбыстрая закалка расплавов приводит к резкому повышению магнитной восприимчивости всех сплавов, за исключением сплава меди с 17 ат. % Р (см. рис. 1—3). Даже слабые диамагнетики — чистая медь и ее сплавы с небольшим содержанием второго компонента — при быстрой закалке расплавов становятся парамагнитными материалами (см. рис. 1—3). Магнитная восприимчивость чистой меди после сверхбыстрой закалки из жидкого состояния (10^6 град/с) равна $3,10 \cdot 10^{-9}$ м³/кг.

Магнитная восприимчивость сплавов увеличивается с повышением скорости закалки их расплавов (рис. 4). Отпуск быстро закаленных сплавов ($400^\circ\text{C}-0,5-10$ ч) частично, а при достаточно длительной выдержке полностью, снимает эффект закалки, приближая значения χ к исходным величинам равновесных сплавов (см. рис. 2, 3, 5).

Увеличение χ сплавов в результате сверхбыстрой закалки можно объяснить тем, что для закаленных сплавов характерна неупорядоченная структура. Быстрая закалка приводит к изменению состояния сплавов (появлению вакансий и микронапряжений, перераспределению примесей, появлению мелкозернистой структуры с большой протяженностью межзеренных границ и т. д.). При наших первых исследованиях мы не ставили перед собой сложную задачу определить влияние быстрой закалки на магнитную восприимчивость. Однако можно утверждать, что совокупность вышеуказанных изменений состояния сплавов в результате быстрой закалки приводит к сильному увеличению магнитной восприимчивости. Отпуск закаленных сплавов вызывает восстановление структуры и изменение величины χ до исходного значения.

Таким образом, можно отметить корреляцию магнитной восприимчивости сплавов и их свободной энергии при переходе от равновесного исходного к метастабильному закаленному состоянию.

Институт металлургии
имени А. А. Байкова АН СССР,
МВТУ имени Н. Э. Баумана

Поступило в редакцию
11 марта 1980 г.,
в окончательном варианте —
14 августа 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones H., Suryanarayana C. Rapid quenching from the melt: An annotated bibliography 1958—1972. — Mater. Sci., 1973, 8, p. 705—753.
2. Warlimont H. Extremum erstarrten Legierungen. — Zs. Metallkunde, 1972, H. 3, s. 113—121.
3. Heneg W. C., Rogers I. L. The magnetic susceptibilities of copper, silver and gold and errors in the Gouy method. — Phil. Mag., 1956, 1, p. 223—236.

УДК 669.15'865'863 : 536.413.2

СТРУКТУРА И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$

Л. А. Кириллчева, А. С. Илюшин, А. П. Перов

Открытие гигантской магнитострикции на интерметаллических соединениях TbFe_2 и TbCo_2 привлекло внимание исследователей к систематическому изучению структуры и свойств тройных и многокомпонентных соединений редкоземельных и переходных металлов со структурами фаз Лавеса [1—3]. В работах [4—6] у некоторых интерметаллидов были обнаружены небольшие искажения кристаллической структуры, обусловленные спонтанной магнитострикцией. В квазибинарной системе $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ наблюдался спинпереориентационный фазовый переход, при котором происходило изменение направления оси легкого намагничивания при изменении температуры и состава интерметаллидов [7]. Спинпереориентационные фазовые переходы имеют место и в ряде других тройных интерметаллидов, изотипных фазам Лавеса. Вместе с тем, в литературе практически отсутствуют данные о влиянии спинпереориентационных фазовых переходов на структуру интерметаллидов.

Целью настоящей работы явилось изучение структуры и теплового расширения интерметаллидов квазибинарной системы $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ в области тех температур и составов, где имеют место спинпереориентационные фазовые переходы [7].

Синтез интерметаллидов квазибинарной системы $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ был проведен по методике, описанной в работе [8]. Синтезированные образцы имели следующие составы (по x): $x=0$; 0,2; 0,5; 1,0. Исследование проводилось методом низкотемпературной рентгенографии поликристаллов на дифрактометре УРС-50ИМ в гелиевой приставке, обеспечивающей возможность рентгено съемки в интервале температур от 15 до 300 К. Съемка осуществлялась на $K\alpha$ -излучении от железного анода.

Рентгеноанализ интерметаллида HoFe_2 , проведенный при комнатной температуре, показал, что он является однофазным и изотипным фазе Лавеса MgCu_2 (C15, пр. гр. $Fd\bar{3}m-0^7_h$). Элементарная ячейка содержит 24 атома, т. е. 8 формульных единиц,

и ее параметр $a=7,310 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [2].

Объем V_ϕ , приходящийся на формульную единицу, составляет $48,84 \text{ \AA}^3$. Охлаждение интерметаллида HoFe_2 от 300 до 15° не приводит ни к каким изменениям его кристаллической структуры. На рис. 1а приведена кривая зависимости объема V_ϕ от температуры. Видно, что с понижением температуры от 300 до 15 К происходит монотонное уменьшение V_ϕ от $48,84$ до $48,46 \text{ \AA}^3$, объемный коэффициент теплового расширения (КТР) β плавно уменьшается от $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ практически до нуля (рис. 2а).

Изоморфное замещение 20% атомов гольмия тербием не изменяет структуры и фазового состава интерметаллида $\text{Ho}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Fe}_2$, однако сопровождается небольшим увеличением объема элементарной ячейки. Характер теплового расширения интерметаллида $\text{Ho}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Fe}_2$ практически не отличается от наблюдавшегося у интерметаллида HoFe_2 (ср. рис. 1а с рис. 1б).

Изоморфное замещение 50% атомов гольмия тербием уже при комнатной температуре приводит к существенной трансформации дифракционного спектра интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$. Все дифракционные максимумы на дифрактограммах поликристаллов уширены, а некоторые из них расщеплены на два или более пика. Подобный дифракционный эффект был обнаружен в работах [4, 5] на интерметаллидах TbFe_2 и TbCo_2 и интерпретирован с позиций ромбоэдрических искажений кристаллической структуры интерметаллидов. Анализ полученных рентгеновских данных показал, что и интерметаллид $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ при 300 К также испытывает небольшие ромбоэдрические искажения структуры. Расчет показал, что величина этих искажений $\epsilon_1=90^\circ-\alpha$, где α —угол ромбоэдра, составляет при 300 К около 3'. С понижением температуры до 95 К характер искажений кристаллической структуры интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ остается прежним, а величина ϵ_1 возрастает до 7' (рис. 3а).

Охлаждение интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ до 90 К сопровождается дальнейшей трансформацией его дифракционного спектра, проявляющейся как в изменении характера расщепления дифракционных максимумов, так и в изменении соотношений интенсивностей расщепившихся пиков. Проведенный анализ рентгеновских данных показал¹, что подобная дифракционная картина может быть полностью объяснена небольшими

¹ Правильнее сказать, структура интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ является ромбической, однако при таком описании структуры следует выбрать другие направления осей a_1 и a_2 , составляющие с прежними направлениями углы, равные 45° .

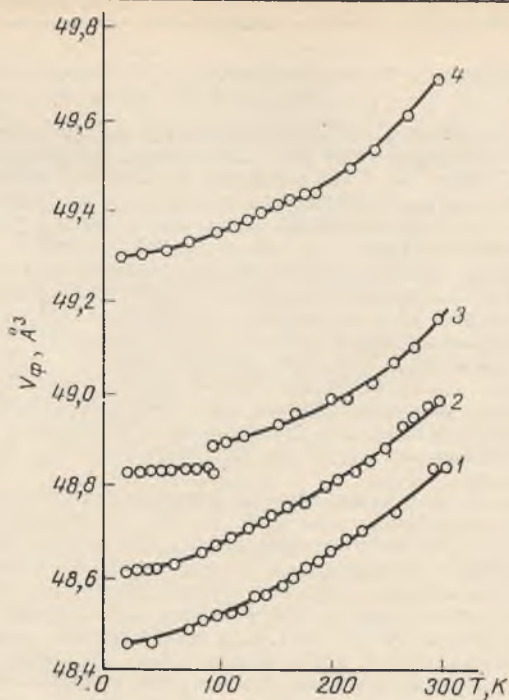


Рис. 1. Температурные зависимости объемов V_m , приходящихся на формульную единицу, для интерметаллидов квазибинарной системы $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$:

1 — $x=0$; 2 — 0.2; 3 — 0.5; 4 — 1.

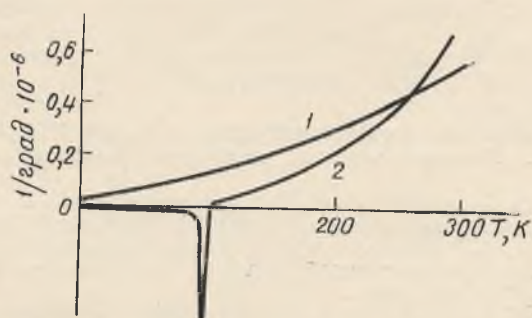


Рис. 2. Температурные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения интерметаллидов HoFe_2 (1) и $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Fe}_2$ (2).

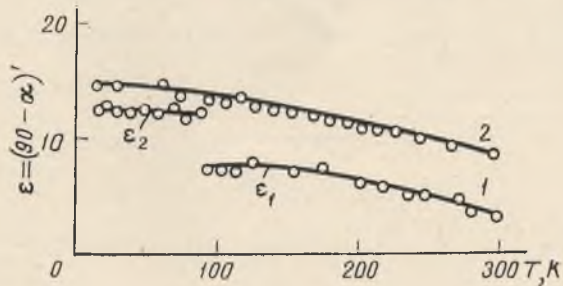


Рис. 3. Зависимость величин искажений кристаллической структуры интерметаллидов $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Fe}_2$ (1) и TbFe_2 (2) от температуры.

моноклинными искажениями кубической структуры $C15$. Расчет показал, что величина искажений $\epsilon_2 = 90^\circ - \gamma$, где γ — угол моноклинности, составляет около $12'$, а значения параметров a , b , c с точностью до $0,0002 \text{ \AA}$ равны друг другу.

В температурном интервале от 90 до 15 К величина ϵ_2 практически не изменяется и остается равной $12'$ (рис. 3а). Температурные зависимости объема V_ϕ и объемного КТР интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ приведены на рис. 1в и 2б. Видно, что в узком температурном интервале от 95 до 90 К объем V_ϕ скачкообразно уменьшается на 0,1%, а объемный КТР имеет аномалию типа отрицательной λ -точки.

Попытка определить характер искажений кристаллической структуры интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ по его дифракционному спектру, полученному при температуре 93 К, не дала результата, однако сильное размытие дифракционных максимумов указывает на то, что и в этой области структура интерметаллида искажена.

Из работы [7] известно, что при температурах 90—100 К интерметаллид $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ испытывает спинпереориентационный фазовый переход, при котором ось легкого намагничивания переориентируется от кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$ к направлению $\langle 110 \rangle$. Это свидетельствует о том, что обнаруженные в работе искажения кристаллической структуры интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$ имеют магнитострикционную природу.

Соединение TbFe_2 во всем температурном интервале от 300 до 15 К характеризуется ромбоэдрически искаженной структурой. На рис. 1г приведена кривая температурной зависимости V_ϕ для этого интерметаллида. Видно, что объем V_ϕ монотонно уменьшается с понижением температуры и никаких аномалий в ходе этой кривой не наблюдается. На рис. 3б показан ход температурной зависимости величины ромбоэдрического искажения ϵ_1 интерметаллида TbFe_2 . Видно, что ϵ_1 увеличивается от 9 до $15'$ при изменении температуры от 300 до 15 К и всюду степень искажения кристаллической структуры интерметаллида TbFe_2 больше чем интерметаллида $\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Fe}_2$.

Проведенное исследование показало, что введение тербия в квазибинарную систему $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$ сопровождается искажением кристаллической структуры интерметаллидов, причем величина искажений увеличивается с ростом концентрации тербия. Характер искажений кристаллической структуры обусловлен магнитострикционной природой. Спинпереориентационный фазовый переход сопровождается изменением типа искажений кристаллической структуры и в температурной области этого фазового перехода имеют место аномалии в ходе температурных кривых V_ϕ и объемного КТР.

МГУ имени М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
14 августа 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wallace W. E. Rare Earth Intermetallics, N. Y.—Ld, 1973, 266 с.
2. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974, 266 с.
3. Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979, 317 с.
4. Илюшин А. С., Тебенёков Ю. В. Низкотемпературные модификации кристаллических структур интерметаллидов TbCo_2 и TbFe_2 .—Вестник МГУ, сер. «Физика, астрономия», 1977, 18, с. 139—140.
5. Barbara B., Giraud J. P. a. o. Spontaneous Magnetoelastic Distortion in Some Rare Earth.—Iron Laves Phases Physika, 1977, 86—88B, p. 155—157.
6. Gignoux D., Givord F. a. o. Magnetic properties and spontaneous distortion in TbCo_2 .—J. Phys., F., 1979, 9, p. 763—772.
7. Williams C. M., Koon N. C. Continuous spin orientation in single crystal $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2$.—Solid State Comm., 1978, 27, p. 81—86.
8. Илюшин А. С. Структурные состояния квазибинарной системы $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$.—ФММ, 1977, 43, вып. 6, с. 1249—1252.

УДК 669.293'295:620.186.1

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И РАЗМЕР ФАЗ В СПЛАВЕ НТ-50

Н. И. Носкова, Н. Ф. Вильданова, А. Ф. Кондратьев, А. Ф. Комиссаров,
Ю. И. Филиппов, В. А. Павлов

Многожильные сверхпроводящие провода из сплава НТ-50 широко применяются в технике. Обычная технологическая схема получения таких проводов заключается в многократном волочении композита, представляющего собой большое количество жил из сплава НТ-50 в медной матрице, и допускает промежуточный отжиг. После окончательного отжига многожильный сверхпроводящий провод приобретает оптимальные сверхпроводящие свойства.

Предварительная деформация ускоряет процесс распада твердых растворов, вызывая изменение их механических и физических свойств при более низких температурах и меньших продолжительностях отжига по сравнению с рекристаллизованными сплавами. В сплавах ниобия с 57—66% титана [1] обнаружено, что при одних и тех же режимах отпуска количество выделяющейся фазы больше в деформированном сплаве, и кроме мелких имеются крупные частицы α -фазы. Замечено также, что закономерное расположение крупных частиц связано с преимущественным выделением α -фазы на дислокациях.

Для достижения оптимальных свойств проволоки из сплава НТ-50 следует использовать такие режимы и методы обработки, при которых предотвращаются очень крупные выделения. С этой целью используют промежуточный отпуск.

В данной работе исследовано воздействие ультразвуковых колебаний в процессе волочения провода из сплава НТ-50 на распределение и размер фаз, выделяющихся в сплаве при последующем отжиге.

Известно, что воздействие у.з. колебаний сопровождается релаксационными процессами в деформированном материале, а также приводит к изменению структуры (размера и количества фаз) и повышает плотность дислокаций в закаленном сплаве [2]. Это в свою очередь вызывает изменение физических и механических свойств сплава. Совмещение воздействия у.з. колебаний с волочением, по-видимому, также должно привести к изменениям структуры сплава.

Точные данные по механическим свойствам сплава НТ-50 и приготовленного из него провода в зависимости от степени деформации и температуры отжига в литературе отсутствуют. Согласно [1], предел прочности у сплава ниобия с 75 ат.% титана может изменяться от 470 до 1490 МПа в зависимости от вида термообработки.

Испытания механических свойств проводов после волочения на различные степени деформации проводились на машине ЦД/90 со скоростью $1,7 \cdot 10^{-5}$ м/сек при комнатной температуре.

Микроструктура и тонкая структура сверхпроводящих жил провода после волочения (90% деформации) и отжига изучались световым (МИМ-8) и электронным (JEM-7A) микроскопами.

Для металлографического исследования готовили шлифы продольного и поперечного сечения сверхпроводящего провода с последующим травлением в смеси азотной, серной и плавиковой кислот.

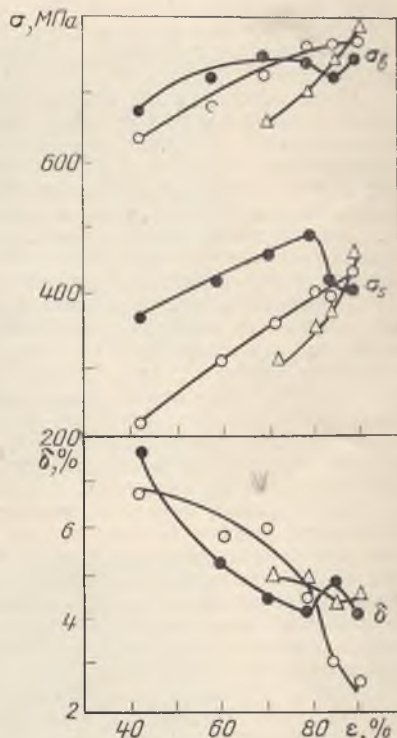


Рис. 1. Изменение механических свойств сверхпроводящего провода из сплава НТ-50 в медной матрице в зависимости от условий волочения и степени деформации: $\circ$ — без у.з. колебаний; $\bullet$ — с у.з. колебаниями; $\triangle$ — с у.з. колебаниями и промежуточным отжигом.

Для электронномикроскопического исследования провода сначала производили травливание медной оболочки, а затем сверхпроводящие жилы подвергали химическому утонению и дополнительной электрополировке.

Микроструктура продольного сечения провода, полученного волочением без у.з. колебаний, в зависимости от степени деформации изменяется: субструктурные элементы становятся мельче, сохраняя волокнистую, направленную вдоль волочения структуру. После волочения под действием у.з. колебаний элементы субструктуры становятся существенно мельче, хотя волокнистость по-прежнему наблюдается. Промежуточный отжиг приводит к нарушению волокнистой структуры, не изменяя существенно размер субструктурных образований.

Микроструктуры поперечного сечения жил в деформированном состоянии с промежуточным отжигом и без него не имеют частиц второй фазы, достаточно однотипны и различаются только травимостью. В работах [1, 3] попытки обнаружить на оптическом микроскопе выделения второй фазы также не увенчались успехом, что говорит об их очень малых размерах. Введение у.з. колебаний и изменение скорости волочения не позволили выявить какие-либо особенности в микроструктуре.

Испытания механических свойств проводов обнаружили их общую зависимость от степени деформации. Прочностные характеристики после волочения без у.з. колебаний возрастают с увеличением деформации: предел прочности σ_b — на 15%, а предел текучести σ_s — на 100%. Наблюдается спад предела прочности при деформации 90%. Относительное удлинение монотонно падает с ростом деформации с 7 до 2,5% (рис. 1).

После волочения под воздействием у.з. колебаний прочность в области 43—75% степеней деформации возрастает на 60—150 МПа. Наблюдается пик прочностных характеристик в области 67—75% деформации. Увеличение скорости деформации сдвигает пик в сторону 43—58% деформации. С дальнейшим повышением степени деформации прочностные характеристики снижаются и приближаются к значениям прочности, полученным при волочении без у.з. колебаний.

Промежуточный отжиг снижает прочность на 80—140 МПа, но с дальнейшим повышением степени деформации достигает величины значений прочности, полученной при деформациях без промежуточного отжига.

Характер изменения относительного удлинения с увеличением степени деформации зависит от исследованных в работе способов волочения: провод после волочения под действием у.з. колебаний (80—90% деформации) имеет относительное удлинение почти в 2 раза больше, чем провод после волочения без у.з. колебаний (см. рис. 1). Проведение последующего отжига после больших степеней деформации приводит материал в состояние с примерно одинаковыми прочностными свойствами ($\sigma_s = 400$ МПа, $\sigma_b = 478$ МПа). Возможно, что изменение продолжительности и температуры окончательного отжига приведет к дальнейшей зависимости механических свойств от способа волочения.

Как показали электронномикроскопические исследования, окончательный отжиг не снимает влияния воздействия у.з. колебаний при волочении на структурное состояние сверхпроводящих жил. Структура одной жилы после высокой степени деформации (90%) представляет собой структуру с высокой плотностью дефектов деформационного происхождения. Распределение дислокаций носит характер ленточной (полосчатой) дислокационной структуры. В границах ленточных образований наблюдается высокая плотность дислокаций, и можно обнаружить выделения α -фазы. Ширина элементов ленточной структуры, размер, распределение и количество частиц α -фазы зависят от условий волочения.

Так, при волочении без у.з. колебаний ленточная структура более выражена в сверхпроводящих жилах провода, полученного с малой скоростью волочения. При этом выделения α -фазы встречаются достаточно редко и достигают размеров 20 нм. Плотность частиц при этом не превышает $10^{13} \cdot 1/\text{м}^2$. Волочение под воздействием у.з. колебаний интенсифицирует процессы образования ленточной дислокационной структуры и выделения фаз по сравнению с обычным волочением с той же скоростью.

Размер частиц фазы в структуре проволоки, полученной волочением под у.з. колебаниями, становится равным 8—5 нм, а количество частиц резко увеличивается, достигая плотности $10^{14} \cdot 1/\text{м}^2$. Частицы расположены в границах ленточной структуры.

Прерывание процесса волочения (75% деформации) в связи с проведением промежуточного отжига вызывает изменения в структуре проволоки из сплава НТ-50, если волочение проводилось без у.з. колебаний. При этом уменьшается протяженность вытянутых дислокационных ячеек и увеличивается размер и количество частиц α -фазы. Промежуточный отжиг после волочения под действием у.з. колебаний существенно не влияет на структуру и размер частиц α -фазы.

Аналогичное влияние на дислокационную структуру, распределение и размер частиц в сплаве НТ-50 оказывает окончательный отжиг, проведенный после деформации 90—95%.

Структура жилы провода, полученного волочением без у.з. колебаний, существенно изменяется: ленточная дислокационная структура практически исчезает (прошло

перераспределение дислокаций), частицы α -фазы значительно укрупнились (30—50 нм) и распределились неоднородно в виде областей, вытянутых в направлении прокатки. Можно предполагать, что такие области появились из-за существования в этих местах повышенной плотности дислокаций в деформированном состоянии. Произошло выделение фазы на дислокациях, главным образом при отжиге. Поэтому дислокации

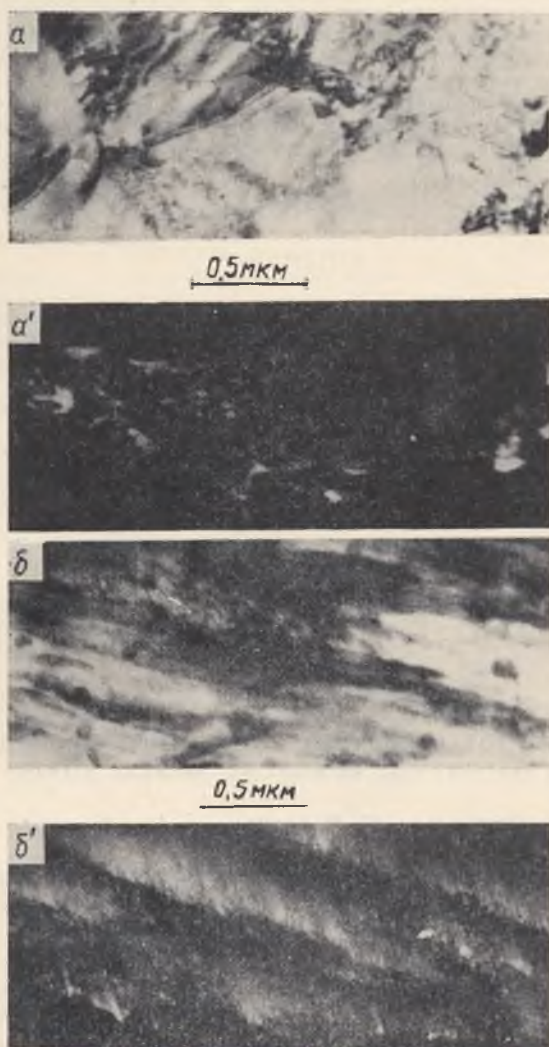


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки структуры жил провода, полученного волочением без у.з. колебаний (*a*, *a'*) и под воздействием у.з. колебаний (*b*, *b'*) после окончательного отжига при 375°С, 1 ч:

a, *b* — снимки в светлом поле; *a'*, *b'* — снимки в темном поле в рефлекс (001) α -фазы.

в большинстве своем оказались не закрепленными дисперсной фазой и перераспределились или аннигилировали.

Структура жил провода, полученного волочением под у.з. колебаниями, после окончательного отжига по-прежнему состоит из вытянутых дислокационных ячеек (ленточная структура) и мелких (8 нм) частиц α -фазы, количество которых возросло (рис. 2б, б'). Оценка плотности выделившихся в границах частиц α -фазы показывает, что плотность частиц достигает 10^{15} 1/м². Устойчивость ленточной структуры в этом

случае, по-видимому, можно объяснить закреплением дислокаций дисперсным выделением α -фазы, появившимися еще в процессе волочения, что привело к потере подвижности дислокаций при окончательном отжиге. Границы ленточной структуры после окончательного отжига оказались расширенными и частицы α -фазы были обнаружены в этих широких полосах.

Итак, волочение при воздействии у.з. колебаний с окончательным отжигом позволяет получить в структуре жилы провода ленточную дислокационную структуру с дисперсными выделениями α -фазы, в то время как обычное волочение после окончательного отжига формирует структуру с более крупными выделениями α -фазы, неравномерно распределенными по объему.

При замере по 15 образцам критических токов установлено, что образцы проводов, протянутых с у.з. колебаниями, имеют критические токи на 15% выше, чем образцы проводов, протянутых без у.з. колебаний.

Институт физики металлов
УНЦ АН СССР

Поступило в редакцию
14 августа 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химия, металловедение и металлофизика сверхпроводников: Тр. IV Всесоюзного совещания по физико-химии, металловедению и металлофизике сверхпроводников. М.: Наука, 1969, с. 69—76; 76—86.
2. Вильданова Н. Ф., Носкова Н. И., Павлов В. А. Влияние ультразвуковых колебаний на механические свойства и тонкую структуру алюминия и сплава алюминий—магний.—ФММ, 1973, 36, вып. 1, с. 129—134.
3. Возилкин В. А., Сударева С. В., Буйнов Н. Н. Рентгенографическое и электронномикроскопическое исследование структуры сплава Ti—50 вес.% Nb.—ФММ, 1969, 27, вып. 2, с. 286—292.

УДК 539.2:530.145

ПОВЕРХНОСТНОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ НА МАГНИТНЫХ ПРИМЕСЯХ. ЭФФЕКТ КОНДО

М. И. Кацнельсон

В последнее время появилось большое количество работ, содержащих строгий вывод граничного условия для функции распределения электронов, рассеивающихся на поверхности металла (см. обзор [1]). До сих пор, однако, рассматривались только простейшие случаи рассеяния на поверхностных дефектах без внутренних степеней свободы (шероховатости и немагнитные примеси), а также борновское приближение для рассеяния на магнитных примесях [2]. В настоящей работе излагается вывод граничного условия для последнего случая с учетом кондовской аномалии [3].

Рассмотрим газ свободных электронов в полугораниченном металле, занимающем область $x < 0$. Их состояния описываются набором квантовых чисел $\nu = (k\alpha) = (p\sigma)$, где k, α — нормальная и тангенциальная к поверхности компоненты волнового вектора; σ — проекция спина. Соответствующие волновые функции имеют вид

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \chi_k(x) \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\alpha p}, \quad (1)$$

где $p = (y, z)$; S — площадь поверхности. Энергии $\epsilon_p = \frac{k^2 + \alpha^2}{2m}$ (здесь и далее постоянная Планка равна единице).

Одночастичная матрица плотности $f(\nu, \nu')$ удовлетворяет кинетическому уравнению (в отсутствие внешнего поля):

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + i(\epsilon_\nu - \epsilon_{\nu'}) \right\} f(\nu, \nu') = I(\nu, \nu'), \quad (2)$$

где $I(v, v')$ — интеграл столкновений. Тогда, как показано в [1, 2], граничное условие для вигнеровской функции распределения $\varphi(x, k, \mathbf{x})$ имеет вид (спиновые индексы опускаем):

$$\varphi(0, -k, \mathbf{x}) = \varphi(0, k, \mathbf{x}) - \frac{2\pi m}{k} I(k\mathbf{x}, k\mathbf{x}). \quad (3)$$

При выводе (3) используется условие

$$q_0 < k_0, \quad (4)$$

где q_0 — обратная характерная длина изменения функции распределения (напр., длина свободного пробега, глубина скин-слоя, толщина пленки); k_0 — обратная характерная длина изменения ядра интеграла столкновений.

Для электронов, взаимодействующих с магнитными примесями (гамильтонна взаимодействия

$$V = -J \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{s}_i, \quad (5)$$

$\mathbf{S}_i$ — спин i -й примеси; $\mathbf{s}_i$ — плотность электронного спина в точке ее нахождения; $J = s-d$ обменный интеграл), выражение для $I(v, v')$, позволяющее последовательно рассмотреть кинетику такой системы в ведущем логарифмическом приближении [3] для произвольного представления $|v\rangle$, было получено в [4, 5]. Примем для примесной матрицы плотности выражение

$$\rho_{\text{imp}}(m\mathbf{r}, m'\mathbf{r}') = cW(x) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\delta_{mm'}}{2S+1}, \quad (6)$$

где c — концентрация примесей; $W(x)$ — их функция распределения в металле, нормированная на единицу; S — величина примесного спина; m — его проекция. Это соответствует пренебрежению неравновесностью примесной подсистемы. Кроме того, мы считаем, что на систему не действует магнитное поле. Подставляя (6) в выражение для $I(v, v')$ [5], выделяя явно спиновую структуру входящих в него операторов и ограничиваясь ведущим логарифмическим приближением («поляризационное приближение» [4, 5] с учетом только расходящихся при $\epsilon \rightarrow \epsilon_F$ членов), получаем после несложных преобразований

$$I(\mathbf{p}, \mathbf{p}) = \frac{cJS(S+1)}{2} \int d\mathbf{r} W(x) \sum_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2} \psi_{\mathbf{p}_1}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{r}) \times \\ \times \left[f(\mathbf{p}'\mathbf{p}_2) G^{\text{PP}}(\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1 | \epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}_2}) - f(\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1) G^{\text{PP}}(\mathbf{p}'\mathbf{p}_2 | \epsilon_{\mathbf{p}_2} - \epsilon_{\mathbf{p}_1}) \right], \quad (7)$$

где $G^{\text{PP}}(\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1 | \omega)$ (фурье-образ по $t' \rightarrow t$ ядра $G_{11}(t, \mathbf{p}\mathbf{p}' | t'\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1)$ в обозначениях [5]) удовлетворяет уравнению:

$$(\omega + L_1 - L_2 + i0) G^{\text{PP}}(\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1 | \omega) = \frac{i}{2} J \psi_{\mathbf{p}_2}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{r}) [\delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}_1} - \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}_2}], \quad (8)$$

причем

$$L_2 G^{\text{PP}}(\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1 | \omega) = \epsilon_{\mathbf{p}_2} G^{\text{PP}}(\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1 | \omega) - \\ - J \sum_{\mathbf{p}'\mathbf{p}''} \left[f(\mathbf{p}'\mathbf{p}'') - \frac{1}{2} \delta_{\mathbf{p}'\mathbf{p}''} \right] \psi_{\mathbf{p}_2}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) G^{\text{PP}}(\mathbf{p}''\mathbf{p}_1 | \omega + \epsilon_{\mathbf{p}'} - \epsilon_{\mathbf{p}''}), \quad (9)$$

а оператор L_1 аналогично действует на второй аргумент. При решении уравнения (8) удобно воспользоваться интегральным преобразованием

$$\frac{1}{\omega + L_1 - L_2 + i0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{2\pi i} \frac{1}{\omega + L_1 - z + i0} \frac{1}{L_2 - z - i0}, \quad (10)$$

справедливым в случае $[L_1, L_2] = 0$. Так как L — оператор с вырожденным ядром, его резольвента находится без труда.

Поскольку система однородна в плоскости (y, z) , то $f(\mathbf{p}\mathbf{p}') \sim \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$. В случае выполнения условия (4) имеем аналогично [1]

$$\sum_{\mathbf{p}'} f(\mathbf{p}\mathbf{p}') K(\mathbf{p}') \approx \varphi(0, \mathbf{p}) K(\mathbf{p}) \quad (11)$$

для любой функции $K(\mathbf{p})$ с масштабом изменения $\sim k_0$. Условия применимости такого приближения для данной задачи будут получены ниже. Подставляя (11) в (7), (9) и решая (8), как указано выше, получаем из (3)

$$\varphi(0, -k\mathbf{x}) = \varphi(0, k\mathbf{x}) + \sum_{k'\mathbf{x}'} W_{k\mathbf{x}, k'\mathbf{x}'} [\varphi(0, k'\mathbf{x}') - \varphi(0, k\mathbf{x})], \quad (12)$$

где

$$W_{k\mathbf{x}, k'\mathbf{x}'} = \pi^2 m k^{-1} c J^2 S (S+1) \int dx W(x) \frac{|\chi_k(x)|^2 |\chi_{k'}(x)|^2}{|X_+(e_{k\mathbf{x}}, x)|^2} \delta(e_{k\mathbf{x}} - e_{k'\mathbf{x}'}); \quad (13)$$

$$X_+(e, x) = 1 - J \sum_{k'\mathbf{x}'} \frac{|\chi_{k'}(x)|^2 \left[f_0(k'\mathbf{x}') - \frac{1}{2} \right]}{e_{k'\mathbf{x}'} - e - i0}, \quad (14)$$

f_0 — фермиевская функция распределения (линеаризация по $\varphi - f_0$ сводится к замене $\varphi(0, \mathbf{p}) \rightarrow f_0(\mathbf{p})$ в (14)). Температурная зависимость вероятности рассеяния на поверхности Ферми ($e_{\mathbf{p}} = e_{\mathbf{p}'} = e_F$) определяется множителем $|X_+(e, x)|^2$, аналогичном перенормировке матрицы рассеяния Сула—Абрикосова [3]:

$$W_{k\mathbf{x}, k'\mathbf{x}'}(e_F) \approx \left(1 + \alpha \rho J \ln \frac{D}{T} \right)^{-2} W_{k\mathbf{x}, k'\mathbf{x}'}^B(e_F), \quad (15)$$

где W^B — вероятность рассеяния в борновском приближении; ρ — плотность состояний на поверхности Ферми; D — энергия порядка ширины зоны; α — множитель, зависящий от $W(x)$. Если глубина проникновения примесей в металл $h \gg k_F^{-1}$, то $\alpha \approx 1$; в случае $hk_F \ll 1$ можно положить $W(x) \approx \delta(x)$, тогда для прямоугольного барьера

высоты U на поверхности металла легко получить $\alpha = \frac{2}{3} \frac{e_F}{U} < \frac{2}{3}$. Таким образом, в случае локализации примесей на поверхности «температура Кондо» $T_K = D \exp \left(-\frac{1}{\alpha \rho |J|} \right)$ ($J < 0$) резко убывает.

Рассматривая условие (4), легко видеть, что в высших порядках теории возмущений оно не сводится к тривиальному неравенству $q_0 \ll k_F$ из-за существенной зависимости $G(\omega)$, где $\omega \sim \frac{1}{m} k_F q_0$. Таким образом, наши результаты (12)–(15) справедливы только в случае

$$\frac{1}{m} k_F q_0 \ll T. \quad (16)$$

Если неравенство (16) не выполняется, T в (15) заменяется на $k_F q_0/m$ и «эффект Кондо» исчезает.

Автор благодарит М. И. Ауслендера и В. В. Устинова за ценные обсуждения.

Институт физики металлов
УНЦ АН СССР

Поступило в редакцию
21 августа 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окулов В. И., Устинов В. В. Поверхностное рассеяние электронов проводимости и кинетические явления в металлах. — ФНТ, 1979, 5, № 3, с. 213–252.
2. Устинов В. В. Граничные условия к кинетическим уравнениям и уравнениям движения намагниченности электронов проводимости металла с поверхностными парамагнитными примесями. — ТМФ, 1980, 44, № 3, с. 387–399.
3. Kondo J. Theory of dilute magnetic alloys. — In: Solid State Phys. Ed. by D. Turnbull — F. Seitz., 1969, 23, p. 183–281.

4. Ауслендер М. И. Применение метода производящего функционала в кинетике разбавленных магнитных сплавов. — ФММ, 1977, 43, вып. 1, с. 204—206.
5. Kalashnikov V. P., Auslender M. I. Generating functionals in nonequilibrium statistical mechanics. — Fortschr. Phys., 1979, 27, p. 355—402.

УДК 669.25/779:539.143.43:53.096

СКАЧКООБРАЗНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ НАГРЕВАНИИ АМОРФНОГО СОЕДИНЕНИЯ CoP

В. К. Мальцев, Г. И. Фиш, В. И. Цифринович

В последние годы аморфные магнитные материалы привлекают к себе широкое внимание исследователей. Большой интерес вызывают аморфные сплавы типа металл—металлоид и, в частности, кобальт—металлоид [1, 2]. Благодаря несложной технологии изготовления [2—4] эти соединения оказались удобным объектом для физических исследований, причем эксперименты проводились как на магнитных лентах [2, 5—7], так и на тонких магнитных пленках [8—10]. Физические свойства сплавов кобальт—металлоид исследовались различными методами [1—11], в том числе и методом ЯМР [10, 11]. В настоящей работе методом ЯМР исследован переход из аморфного в кристаллическое состояние в тонких ферромагнитных пленках CoP . С этой целью анализируются спектры ЯМР, снятые методом спинового эха.

Эксперименты проводились на тонких ферромагнитных пленках $\text{Co}_{1-x}\text{P}_x$ ($x=9$ ат. %). Пленки получены методом химического осаждения [3] и в исходном состоянии были аморфны [8]. Толщина пленок составляла 3000—4000 Å, намагниченность насыщения $M=850$ гс, содержание фосфора в пленке определялось химическим анализом. Скорость нагревания образцов составляла 5 град/мин. ЯМР наблюдался по стандартной двухимпульсной методике при температуре 77 К.

На рис. 1 приведена зависимость амплитуды ядерного спинового эха A_2 от постоянного магнитного поля H для образца, находящегося в исходном аморфном состоянии. Кривая $A_2(H)$ не зависит от ориентации пленки относительно поля H ; это подтверждает отсутствие анизотропии в образцах. Здесь же для сравнения приведена петля гистерезиса $M_z(H)$. Как видно из рисунка, максимальное значение $A_2(H)$ достигается в поле $H_0=60$ Э, близком к полю насыщения. При $H < H_0$ уменьшение A_2 связано, очевидно, с разориентацией магнитных моментов в образцах. Все дальнейшие эксперименты были проведены при $H=H_0$. Отметим, что после каждого нагревания или отжига величина H_0 увеличивается.

Для наблюдения спектров ЯМР использовались длинные (1,2—1,3 мкс) импульсы высокочастотного (ВЧ) поля (полоса пропускания приемного тракта составляла 0,8 МГц). На рис. 2а приведен спектр ЯМР в исходном аморфном состоянии. Видно, что линия ЯМР представляет собой размытый пик с центром на частоте $f=192$ МГц и шириной 30 МГц. После нагревания образцов до температуры $t < 230^\circ\text{C}$ (с последующим быстрым охлаждением) спектр остается практически неизменным. После нагревания до температуры 230°C линия ЯМР скачкообразно изменяется и принимает форму, изображенную на рис. 2б, а резонансный пик смещается вправо. Максимум этого пика находится на частоте 222 МГц.

На той же частоте наблюдается сигнал ЯМР в поликристаллических пленках чистого кобальта; этот сигнал, как известно, представляет собой суперпозицию двух линий одна из которых связана с ГЦК фазой ($f=216$ МГц), а другая с ГПУ фазой ($f=227$ МГц) кобальта. Однако в отличие от чистого кобальта, спектр на рис. 2б имеет чрезвычайно длинный хвост на левом крыле, который простирается вплоть до частоты 180 МГц. На некоторых образцах этот хвост содержит один или несколько пиков на частотах f_i ($190 \text{ МГц} < f_i < 220 \text{ МГц}$), причем положение пиков изменяется от образца к образцу и, следовательно, носит случайный характер. После дальнейшего нагревания и последующего отжига линия ЯМР на частоте 222 МГц постепенно сужается, а хвост на левом крыле линии исчезает (рис. 2в—г). Никаких скачкообразных изменений в спектре ЯМР при этом не происходит. Наконец, после нагревания до температуры 420°C и последующего пятичасового отжига резонансный пик рас-

щепляется на два узких пика с частотами 216 и 227 МГц, соответствующих ГЦК и ГПУ фазам кобальта (рис. 2б).

Рассмотрим влияние условий охлаждения на наблюдаемый спектр ЯМР. Скачкообразное изменение спектра происходит при нагревании до температуры 230°С. Для достаточно точного определения этой температуры образец должен быть быстро охлажден по крайней мере до 200°С, скорость дальнейшего охлаждения уже не играет существенной роли и может быть малой. В наших экспериментах скорость начального охлаждения (до 200°С) составляла 10 град/мин. При уменьшении скорости начального охлаждения экспериментально определенное значение температуры скачкообразного перехода становится заниженным, однако качественная картина процесса не изменяется.

Обсудим теперь полученные результаты. По сравнению с поликристаллическими пленками чистого кобальта в аморфном соединении CoP (9 ат. % P) линия ЯМР

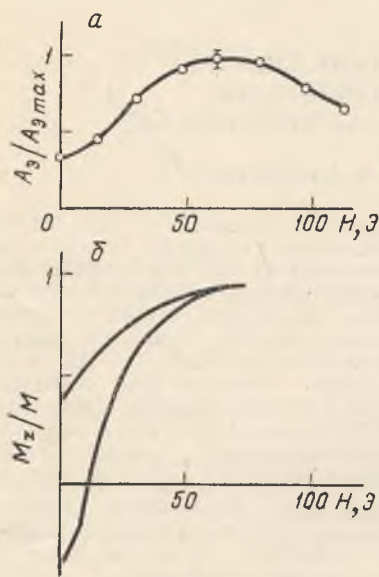


Рис. 1. Зависимость амплитуды эха A_3 от величины постоянного магнитного поля H , приложенного в плоскости пленки, для исходного аморфного состояния (а) и полупетля гистерезиса для того же образца (б).

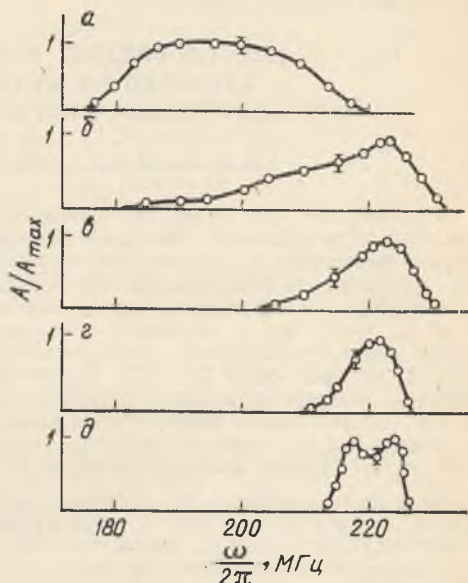


Рис. 2. Спектры ЯМР:

а — для исходного аморфного состояния; б — после нагревания до 230°С; в — после отжига 1 ч при 300°С; г — после отжига 1 ч при 420°С; д — после отжига 5 ч при той же температуре.

смещена влево на 30 МГц. По существующим представлениям [12], снижение частоты ЯМР и, соответственно, уменьшение сверхтонкого поля на ядрах кобальта связано с переносом электронов от ионов фосфора к ионам кобальта. При нагревании до 230°С, очевидно, происходит интенсивное разложение твердого раствора CoP; возможно, что при этом кроме кобальта образуется также немагнитное соединение Co_2P [4], которое не регистрируется в наших экспериментах. Длинный хвост на левом краю линии ЯМР (рис. 2б), по-видимому, связан с теми участками образца, где разложение CoP по каким-то причинам заторможено. После дальнейшего нагревания и отжига сужение и последующее расщепление линии связано с улучшением качества кристаллического кобальта. Отметим, что из-за сильного неоднородного уширения спектр ЯМР (вплоть до последнего отжига) нечувствителен к пространственной структуре образца. Можно утверждать только, что после интенсивного разложения твердого раствора CoP в образцах содержатся как ГЦК, так и ГПУ фазы кристаллического кобальта. Переходы от состояния с преобладанием одной из этих фаз к состоянию с преобладанием другой фазы не были зарегистрированы.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что при нагревании аморфного ферромагнетика CoP до некоторой критической температуры, зависящей от скорости нагревания, наблюдается резкое увеличение сверхтонкого поля на ядрах кобальта, что свидетельствует о скачкообразном характере разложения твердого раствора CoP. При увеличении скорости нагревания образца температура скачкообразного перехода также увеличивается.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Р. Г. Хлебопосу, В. А. Игнатченко и Р. С. Исхакову за постоянный интерес к работе, а Л. А. Чекановой за предоставленные образцы.

Институт физики имени Л. В. Киренского
СО АН СССР

Поступило в редакцию
21 августа 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mizoguchi T. Magnetism in Amorphous alloys. — AIP Conf. Proc., 1976, 34, p. 286—291.
2. Kullmann U. a. Dietz G. Ferromagnetic resonance in amorphous CoP alloys. — J. Magn. a. Magn. Mater., 1978, 9, p. 211—213.
3. Киренский Л. В., Чистяков Н. С., Чеканова Л. А. и др. Некоторые сверхвысокочастотные и магнитные свойства химически осажденных пленок. — В кн.: Физика магнитных пленок. Иркутский пединститут, 1970, в. 3, с. 35—40.
4. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Садаков Г. А. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования. М.: Наука, 1974, 220 с.
5. Cargill G. S. Ferromagnetism in Amorphous Solids. — AIP Conf. Proc., 1975, 24, p. 138—144.
6. Simpson A. W., Brambley D. R. The Magnetic and Structural properties of bulk Amorphous and Crystalline Copalloys. — Phys. stat. sol.(B), 1971, 43, p. 291—300.
7. Kazama N., Kameda M., Masumoto T. Magnetic Properties of Fe and Co Based Amorphous Alloys. — AIP Conf. Proc., 1976, 34, p. 307—309.
8. Чеканова Л. А., Исхаков Р. С., Хлебопос Р. Г. и др. Особенности кристаллизации металлических стекол. — ФТТ, 1978, 20, с. 3501—3503.
9. Rivory J. a. Bouchet B. Electrical and optical properties of CoP metallic glasses. — J. Phys., F., 1979, 9, p. 327—335.
10. Фиш Г. И., Исхаков Р. С., Мальцев В. К. и др. Исследование кристаллизации аморфного сплава CoP методами СВР и ЯМР. — Всесоюзная конференция по физике магнитных явлений. Тезисы докладов, Харьков, ФТИНТ АН УССР, 1979, с. 58.
11. Ray K., Durand J., Budnick J. I., Skalski S. NMR studies of Metall and Metalloid site hyperfine field distributions in Magnetically Ordered Amorphous Alloys. — J. Appl. Phys., 1978, 49(3), p. 1671—1676.

УДК 669.15'26'28'292—194 : 539.42

О НЕМОНОТОННОМ ИЗМЕНЕНИИ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗВИТИЮ ТРЕЩИНЫ СТАЛЕЙ С 0,9% С ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ НИЗКОГО ОТПУСКА

Ю. В. Шахназаров, Л. И. Сорокина, Б. К. Барахтин, А. Н. Данилов

Исследования проводили на сталях 9Х2, 9Х2МФ, используемых для валков холодной прокатки, выход из строя которых в ряде случаев определяется развитием трещин в поверхностном слое. Сопротивление развитию трещины оценивали по разрушающей нагрузке P_T при статическом изгибе образцов с инициированными до закалки усталостными трещинами; расстояние между опорами 40 мм. Суммарная длина надреза и трещины 2,5 мм, длина трещины¹ ~ 1,2 мм, «живое» сечение образца 8×8 мм. Для устранения обезуглероживания и закалочных трещин, развивающихся по боковым граням, с образцов шлифованием удаляли слой металла толщиной 1 мм.

¹ Если длина трещины отличается от среднего значения более, чем на 0,3 мм, значение P_T не принимали во внимание, так как в двух случаях из семи имевших место это привело к заметному изменению P_T .

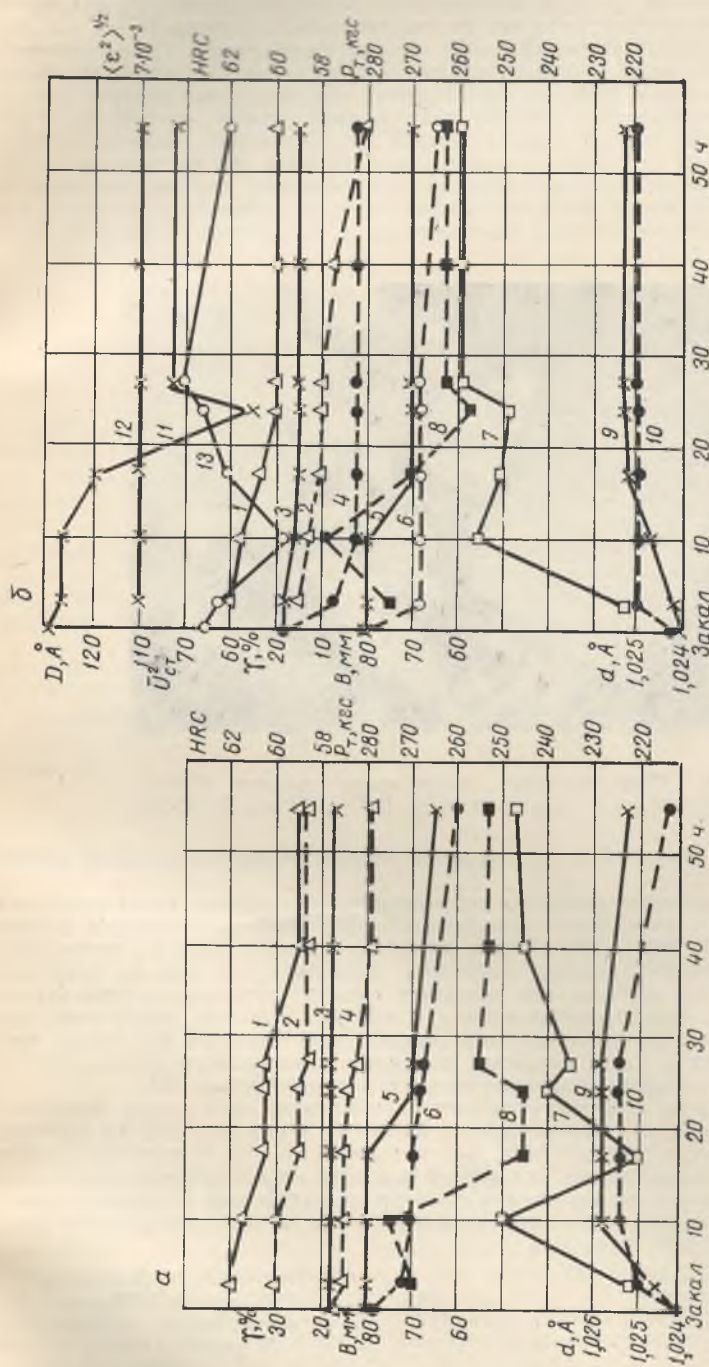


Рис. 1. Зависимость сопротивления развитию трещины P_t (7, 8), количества остаточного аустенита (3, 4), твердости HRC (1, 2), ширины рентгеновской линии B (5, 6), межплоскостного расстояния d (9, 10), среднеквадратичной микродеформации мартенсита $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ (12), среднеквадратичной величины статистических смещений атомов железа $\bar{U}_{ст}^2$ (13), размеров областей когерентного рассеяния D (11) от длительности отпуска стали 9X2 (а) и 9X2MФ (б) при 160°C (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13); 200°C (2, 4, 6, 8, 10, 12).

процесса взаимосвязаны, если исходить из предположения, что выделению когерентной фазы предшествует локальное обогащение. Следствием протекания, по крайней мере, одного из процессов является замедление темпа разупрочнения, обнаруживаемое по площадкам на кривых твердости при продолжительности отпуска 17—27 ч (рис. 1, кривые 1 и 2). Учитывая неизменность B , можно предположить, что постоянство межплоскостных расстояний d (рис. 1, кривые 9 и 10) в области минимума P_T связано с перераспределением углерода без заметного обеднения твердого раствора.

С помощью гармонического анализа рентгеновских линий вычислены области когерентного рассеяния (о.к.р.) (рис. 1, кривая 11). Установлен минимум значений о.к.р. при выдержке 24 ч. Такое изменение значений о.к.р. при постоянстве $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ (рис. 1, кривая 12) может быть обусловлено их дроблением, изгибом или дефектами упаковки (д.у.) [3], в пользу последнего свидетельствует необратимое изменение о.к.р. при увеличении выдержки до 24 ч по сравнению с закаленным состоянием. Благо-



Рис. 2. Микроструктура стали после закалки (900°С, 15 мин; масло и низкий отпуск 160°С, 17 ч); $\times 12\,000$.

приятным условием образования д.у. является высокая подвижность такой примеси, как углерод [4].

Немонотонный характер изменения сопротивления разрушению установлен также в монолегированных сталях, если продолжительность отпуска увеличивается в интервале температур 600—700°С [5]. Причем минимуму ударной вязкости соответствует исчезновение на электронограммах рефлексов цементита, но еще не появляются рефлексы специального карбида, что позволяет связать хрупкость с «переходным» состоянием углерода, перераспределяющегося в матрице. Вероятно, аналогичное перераспределение углерода является причиной минимального значения P_T . Можно предположить правомерность такой аналогии на основе качественного совпадения хода кривых твердости и сопротивления разрушению с данными работы [5].

Таким образом, если первая стадия распада мартенсита дает резкие эффекты на кривых изменения свойств, а вторая заметно на них не отражается [2], на основании хода кривых P_T можно предположить, что выдержка 17—25 ч является границей между процессами, характерными для первой и второй стадий распада. Соответствующее этой границе охрупчивание связано с изменением состояния углерода в локальных микрообъемах, о чем могут свидетельствовать результаты проведенного исследования параметров структуры.

Поступило в редакцию
20 декабря 1979 г.;
в окончательном варианте —
30 октября 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финкель В. А. Низкотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1971, 256 с.
2. Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Эптин Р. И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977, 223 с.

3. Васильев Д. М. Дифракционные методы исследования структуры. М.: Металлургия, 1977. 248 с.

4. Петров Ю. Н. Дефекты и бездиффузионное превращение в стали. Киев: Наукова думка, 1978. 264 с.

5. Устиновщиков Ю. И., Ковенский И. М., Власов В. А. Механизм образования специальных карбидов в сталях, легированных хромом, молибденом, ванадием. — ФММ, 1976, 41, вып. 1, с. 99—111.

УДК 538.24:548.4.001

ОБ УСИЛЕНИИ ПРОДОЛЬНОМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ПЬЕЗОМАГНИТНОГО ЭФФЕКТА, СВЯЗАННОГО С ДИСЛОКАЦИЯМИ

А. Б. Диченко

Внутренние напряжения, создаваемые дислокациями в пьезомагнетике, приводят к неоднородному распределению вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l}$ и появлению локальной намагниченности $\mathbf{m}$ вблизи отдельных дислокаций; последнее обстоятельство приводит к появлению дислокационного вклада в продольную магнитную восприимчивость $\Delta\chi_{\parallel}$ [1]. Выражения для $\mathbf{m}$, $\mathbf{l}$ и $\Delta\chi_{\parallel}$ были получены в [1] для слабых магнитных полей $H \ll H_c$, где H_c — поле опрокидывания намагниченности подрешеток. При $H = H_c$ состояние $\mathbf{l} \parallel z$ становится неустойчивым, поэтому вблизи таких полей можно ожидать усиления искажений магнитной структуры, обусловленной дислокационными напряжениями.

Чтобы учесть влияние внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel z$, можно использовать выражение для свободной энергии, приведенное в [1], считая, однако, что H не является малым параметром. Уравнения для пьезомагнитных добавок $\mathbf{m}^{(1)}$ и $\mathbf{l}^{(1)}$ к ориентации $l_z^{(0)} = 1$ в отсутствие напряжений [2] можно линеаризовать по малому параметру σ_{ij}/G (σ_{ij} — дислокационные упругие напряжения, G — модуль сдвига), считая, что

$$m_i^{(1)}, l_i^{(1)} \sim \sigma_{ij}/G \ll 1. \quad (1)$$

Система линеаризованных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \alpha \Delta l_x^{(1)} - a l_x^{(1)} - D m_y^{(1)} - h m_x^{(1)} &= \eta_1 \sigma_{xz}; \\ \alpha \Delta l_y^{(1)} - a l_y^{(1)} - D m_x^{(1)} - h m_y^{(1)} &= \eta_1 \sigma_{yz}; \\ \beta \Delta m_x^{(1)} - B m_x^{(1)} - D l_y^{(1)} - h l_x^{(1)} &= \lambda_1 \sigma_{yz}; \\ \beta \Delta m_y^{(1)} - B m_y^{(1)} - D l_x^{(1)} - h l_y^{(1)} &= \lambda_1 \sigma_{xz}; \\ h &= 2M_0 H, \end{aligned} \quad (2)$$

где Δ — оператор Лапласа, буквенные обозначения те же, что и в [1]. Решения этих уравнений должно быть ограничено на линии дислокации и спадать до нуля при удалении от дислокации (в силу того, что $\sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ при $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$). Не конкретизируя координатную зависимость $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$, можно записать решение (2) в квадратурах (следуя, напр., [3]). Аналитические выражения для $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ можно получить, задав определенную конфигурацию дислокации. Решение уравнений (2) в аналитическом виде легко проиллюстрировать для дислокаций определенных конфигураций, например, для прямолинейных бесконечных дислокаций. Так, для винтовой дислокации, параллельной оси z с вектором Бюргерса $b \parallel z$, имеем:

$$\begin{aligned} l_x^{(1)} + l_y^{(1)} &= -\frac{Gb}{2\pi} N_1^{(+)} F_1^{(+)}(r) (\cos \varphi - \sin \varphi); \\ m_x^{(1)} + m_y^{(1)} &= -\frac{Gb}{2\pi} N_2^{(+)} F_2^{(+)}(r) (\cos \varphi - \sin \varphi); \end{aligned} \quad (3)$$

$$l_x^{(1)} - l_y^{(1)} = \frac{Gb}{2\pi} N_1^{(-)} F_1^{(-)}(r) (\cos \varphi + \sin \varphi); \quad (4)$$

$$m_x^{(1)} - m_y^{(1)} = \frac{Gb}{2\pi} N_2^{(-)} F_2^{(-)}(r) (\cos \varphi + \sin \varphi);$$

$$N_1^{(+)} = \frac{\eta_1 B - \lambda_1 (h + D)}{aB - (h + D)^2}; \quad N_2^{(+)} = \frac{\lambda_2 a - \eta_1 (h + D)}{aB - (h + D)^2}; \quad (5)$$

$$F_1^{(+)}(r) = \frac{1}{r} + \frac{\frac{h+D}{\alpha} \frac{N_2^{(+)}}{N_1^{(+)}} - k_2^{(+)^2} + \frac{a}{\alpha}}{k_2^{(+)^2} - k_1^{(+)^2}} k_1^{(+)} K_1(k_1^{(+)} r) -$$

$$- \frac{\frac{h+D}{\alpha} \frac{N_2^{(+)}}{N_1^{(+)}} - k_1^{(+)^2} + \frac{a}{\alpha}}{k_2^{(+)^2} - k_1^{(+)^2}} k_2^{(+)} K_1(k_2^{(+)} r); \quad (6)$$

$$F_2^{(+)}(r) = \frac{1}{r} + \frac{\frac{h+D}{\beta} \frac{N_1^{(+)}}{N_2^{(+)}} - k_2^{(+)^2} + \frac{B}{\beta}}{k_2^{(+)^2} - k_1^{(+)^2}} k_1^{(+)} K_1(k_1^{(+)} r) -$$

$$- \frac{\frac{h+D}{\beta} \frac{N_1^{(+)}}{N_2^{(+)}} - k_1^{(+)^2} + \frac{B}{\beta}}{k_2^{(+)^2} - k_1^{(+)^2}} k_2^{(+)} K_1(k_2^{(+)} r); \quad (7)$$

$$k_{1,2}^{(+)^2} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{a}{\alpha} + \frac{B}{\beta} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{a}{\alpha} - \frac{B}{\beta} \right)^2 + \frac{4(h+D)}{\alpha\beta}} \right]; \quad (8)$$

$N_i^{(-)}$ и $k_i^{(-)}$ получаются из соответствующих величин $N_i^{(+)}$ и $k_i^{(+)}$ заменой $D \rightarrow -D$; $F_i^{(-)}$ получаются из $F_i^{(+)}$ заменами $D \rightarrow -D$; $N_i^{(+)}$, $k_i^{(+)} \rightarrow N_i^{(-)}$, $k_i^{(-)}$; $K_1(\xi)$ — функция Макдольда; r и φ — полярные координаты в плоскости (xy) .

Пользуясь условиями связи

$$l, m = 0, \quad l^2 + m^2 = 1, \quad (9)$$

можно получить выражение для локальной намагнитченности в поле H

$$m_z = -l_x^{(1)} m_x^{(1)} - l_y^{(1)} m_y^{(1)}. \quad (10)$$

Из структуры коэффициентов (5) видно, что данное рассмотрение справедливо при $h < h_c$, где h_c — поле опрокидывания — определяется равенством

$$h_c = \min \{ \pm D + \sqrt{aB} \} \quad (11)$$

и выполнением условия (1). Пользуясь выражением (5), получим для величин $m_{\perp}$ и $l_{\perp}$ максимальных модулей поперечных компонент m и l оценку по порядку величины

$$\frac{l_{\perp}(h)}{l_{\perp}(h=0)} \sim \frac{m_{\perp}(h)}{m_{\perp}(h=0)} \sim \frac{h_c}{h_c - h}. \quad (12)$$

Причем ясно, что полевая зависимость коэффициентов (5) не связана с конкретным типом дислокации. Таким образом, включением магнитного поля H можно увеличивать связанные с дислокациями пьезомагнитный момент m и разворот вектора I . При $H \rightarrow 0$ выражения (3)—(8) совпадают с соответствующими результатами [1].

Наиболее существенным предположением, сделанным при расчете, является требование условий связи (9), которые используются также при получении уравнений (2). Как отмечалось в ряде работ (напр., [2, 4]), включение продольного магнитного поля приводит к несохранению величины M_0 , что обуславливает появление ненулевой продольной восприимчивости χ даже при $T \rightarrow 0$ К. Если, однако, не накладывать условий (9), то в отсутствие поля результаты (3)—(8) не изменятся, тогда полевая зависимость этих выражений описывает изменения в магнитной структуре, связанные с неколлинеарностью намагниченности подрешеток.

Автор благодарен В. В. Николаеву и М. И. Куркину за полезное обсуждение работы.

Институт физики металлов
УНЦ АН СССР

Поступило в редакцию
1 октября 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Диченко А. Б. Намагниченность и продольная восприимчивость пьезомагнитных антиферромагнетиков, связанные с дислокациями. ФММ, 1980, 50, № 5, 1117—1120.
2. Боровик-Романов А. С. Пьезомагнетизм в антиферромагнитных фторидах кобальта и марганца. — ЖЭТФ, 1960, 38, № 4, с. 1088—1097.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1970.
4. Lines M. E. Magnetic Properties of CoF_2 . — Phys. Rev., 1965, 137, N3A, p. A982—993.

УДК 669.24:620.1:539.219.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ СЕРЫ В НИКЕЛЕ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

В. Л. Арбузов, С. Н. Вотинов, С. Е. Данилов,
Д. Э. Доманский, С. М. Клоцман, А. Л. Николаев

Эффект перераспределения примесей при высокотемпературном облучении в последнее время вызывает повышенный интерес [1]. Это связано в первую очередь с возможным влиянием перераспределения примесей на вакансионное распухание и механические свойства конструкционных материалов.

Ранее нами было обнаружено уменьшение остаточного электросопротивления бинарных сплавов никеля с серой при высокотемпературном электронном облучении [2]. Этот экспериментальный факт был объяснен перераспределением примесных атомов серы при их взаимодействии с точечными дефектами, возникающими при облучении. Существующая теоретическая модель эффекта [3] показывает, что наиболее сильно на величину эффекта влияют такие параметры, как скорость генерации радиационных дефектов и температура, при которой производится облучение. Поэтому предметом наших исследований была выбрана температурная зависимость эффекта перераспределения примесных атомов серы в никеле при высокотемпературном облучении.

Монокристаллические никелевые образцы, легированные серой, приготавливались по методике, описанной в [4]. Толщина образцов была около 100 мкм. Остаточное электросопротивление образцов, помещаемых в жидкий гелий, измерялось потенциометрическим способом на установке У-309 с чувствительностью 0,01 мОм·см в продольном магнитном поле по методике, описанной в [5]. Облучения образцов электронами с энергией 5,5 МэВ проводились в специальном термостате в атмосфере особо чистого гелия с концентрацией кислорода не более 10^{-10} об. %.

На рисунке приведены зависимости величины спада остаточного электросопротивления $\Delta\rho$ от температуры облучения при двух различных флюенсах ($0,5 \cdot 10^{18}$ и $2,0 \times 10^{18}$ эл/см²) для сплавов никеля с серой (42 и 108 ppm серы). Как видно, максималь-

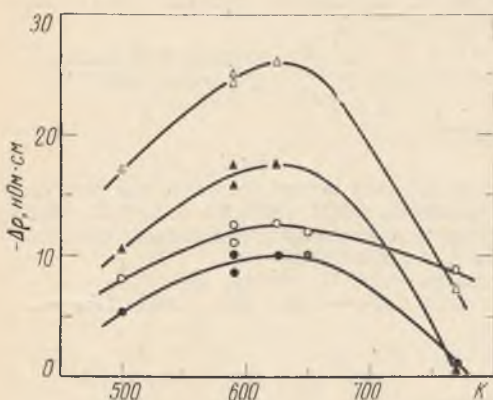
ная величина спада наблюдается около 620 К и положение максимума одинаково при различных концентрациях серы в образцах.

Для контроля перед облучением каждый образец выдерживался при той же температуре, при которой производилось облучение, в течение времени, сравнимого со временем облучения. Никаких заметных изменений электросопротивления не наблюдалось. Кроме этого, при различных температурах проводились облучения чистых монокристаллических образцов, которые показали полное отсутствие спада остаточного электросопротивления. Осуществленные после облучения отжига легированных образцов при 800—850 К вызвали возврат остаточного электросопротивления к прежнему уровню.

Следует учитывать, что уменьшение остаточного электросопротивления достаточно сложно связано с эффектом перераспределения примесей в объеме образца. Остаточное

сопротивление уменьшается вследствие возникновения зон, обедненных примесями, и величина спада оказывается наиболее чувствительной к концентрации примесей в этих зонах и к их размеру. Таким образом, уменьшение электросопротивления есть некая интегральная характеристика эффекта перераспределения примесей.

Температурная зависимость эффекта перераспределения примесей, согласно существующим теоретическим представлениям [3], возникает вследствие того, что при достаточно высоких температурах облучения происходит диффузионное рассасывание примесей, а при низких температурах возрастает роль рекомбинации радиационных дефектов и соответственно уменьшаются потоки радиационных дефектов и, соответственно, уменьшаются потоки радиационных дефектов на стоки, которые, согласно модели, увлекают примеси из объема образца. В работе [6] при скорости генерации дефектов 10^{-3} смещений на атом в секунду в сплаве Ni+1% Si наблюдалось увеличение концентрации кремния



Температурная зависимость изменения остаточного электросопротивления образцов никеля с серой при облучении электронами: темные значки соответствуют дозе $0,5 \times 10^{18}$ эл/см², а светлые — $2,0 \times 10^{18}$ эл/см²; ●, ○ — Ni+42 ppm S; ▲, △ — Ni+108 ppm S.

на поверхности образца до 25%, а максимальная концентрация кремния на поверхности образца наблюдалась при 848 К. В [1, 3] показано, что максимум эффекта перераспределения сдвигается на 200° при изменении скорости генерации дефектов от 10^{-3} до 10^{-6} смещений на атом в секунду. Если учесть, что в наших экспериментах скорость генерации радиационных дефектов была порядка 10^{-8} смещений на атом в секунду, то становится понятным различие в положении максимума эффекта перераспределения примесей в наших экспериментах и по [6], не говоря уже о том, что мы имеем дело с другой примесью.

Таким образом, видно, что обнаруженная в наших экспериментах сильная температурная зависимость эффекта перераспределения примесей находится в хорошем согласии с существующими теоретическими представлениями.

Институт физики металлов
УНЦ АН СССР

Поступило в редакцию
24 февраля 1981 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Okamoto P. R., Rehn L. E. Radiation induced segregation in binary and ternary alloys. — J. Nucl. Mater., 1979, 83, p. 2—23.
2. Аракелов А. Г., Арбузов В. Л. и др. Перераспределение примесных атомов серы в никеле при высокотемпературном облучении электронами. — Письма в ЖЭТФ, 1979, 29, № 12, с. 744—746.
3. Johnson R. A., Lam H. Q. Solute segregation in metals under irradiation. — Phys. Rev. B, 1976, 13, № 10, p. 4364—4376.
4. Арбузов В. Л., Владимиров А. Б. и др. Диффузия, растворимость и остаточное электросопротивление серы в никеле. — ФММ, 1980, 49, вып. 2, с. 356—362.
5. Арбузов В. Л., Вотинов С. Н. и др. Перераспределение примесей в никелевой фольге при электронном облучении в районе температур III стадии отжига — ДАН СССР, 1979, 244, № 5, с. 1114—1116.
6. Rehn L. E., Okamoto P. R., Wiedersich H. Dose dependence of radiation-induced segregation. — J. Nucl. Mater., 1979, 80, p. 172—179.